

SÉRIE A
N° D'ORDRE : 21

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean RUDIC

Ingénieur chimiste
Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude de quelques charbons fossiles rou-
mains.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

30 JANV 1935

Soutenues le janvier 1935, devant la Commission d'examen

Président : M. L. HACKSPILL.

Examineurs : { M. G. RIBAUD.
M. H. GAULT.

PARIS

JOUVE & C^{ie} ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1935

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean RUDIC

Ingénieur chimiste
Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude de quelques charbons fossiles rou-
mains.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le janvier 1935, devant la Commission d'examen

Président : M. L. HACKSPILL.

Examineurs : { M. G. RIBAUD.
 { M. H. GAULT.

PARIS

JOUVE & C^{ie} ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	ÉMILE PICARD.	PÉCHARD.	LESPIKAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . .	T	Chimie biologique.	A. DEBIERNE . . .	Radioactivité.
M. CAULLERY . . .	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	A. DUFOUR . . .	T Physique (P. C. B.).
G. URBAIN . . .	T	Chimie générale.	L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.
Emile BOREL . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND	T Botanique (P. C. B.)
Jean PERRIN . . .	T	Chimie physique.	M. JAVILLIER . . .	Chimie biologique.
H. ABRAHAM . . .	T	Physique.	L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.
E. CARTAN . . .	T	Géométrie supérieure.	ROBERT-LÉVY . . .	Zoologie.
M. MOLLIARD . . .	T	Physiologie végétale.	E. PICARD . . .	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE . . .	T	Physiologie générale.	Henri VILLAT . . .	T Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT . . .	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	Ch. JACOB . . .	T Géologie.
A. COTTON . . .	T	Recherches Physique.	P. PASCAL . . .	T Chimie minérale.
J. DRACH . . .	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	M. FRÉCHET . . .	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY . .	T	Enseignement de Physique.	E. ESCLANGON . .	T Astronomie.
Charles PÉREZ . .	T	Zoologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	Chimie organique.
Léon BERTRAND .	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN . . .	T Mécanique physique et expérimentale.
N	T	Théories chimiques.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER . . .	T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER . . .	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD . . .	T	Biologie expérimentale.	De BROGLIE . . .	T Théories physiques.
M. GUICHARD . . .		Chimie minérale.	CHRÉTIEN . . .	Optique appliquée.
Paul MONTEL . . .	T	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. JOB	Chimie générale.
P. WINTREBERT .	T	Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM .	T	Botanique.	PRENANT	Zoologie.
O. DUBOSQ . . .	T	Biologie maritime.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN . . .	T	Minéralogie.	COMBES	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY		Pétrographie.	GARNIER	Calcul différentiel.
H. BÉNARD . . .	T	Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRÈS	Mécanique des fluides.
A. DENJOY . . .	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL . . .	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD . . .	T	Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER	Physiologie générale.
Eugène BLOCH .	T	Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT . . .	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT . . .		Physique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS . . .		Physique.	G. RIBAUD . . .	T Hautes températures.
			CHAZY	Mécanique rationnelle.
			GAULT	Chimie (P. C. B.)
			CROZE	Physique.
			DUPONT	Chimie (P. C. B.).
			LANQUINE . . .	Géologie.
			VALIRON	Mathématiques générales

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON MAITRE

MONSIEUR P. LEBEAU

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris

Officier de la Légion d'honneur

*Hommage respectueux et témoignage de
profonde reconnaissance.*

Contribution à l'Étude de quelques charbons fossiles roumains

INTRODUCTION

Les recherches qui constituent le présent travail ont pour objet l'étude des dix échantillons consignés ci-dessous, représentant les principaux types de charbons fossiles de Roumanie dont l'extraction formait, en 1932, 52,2 % de la production nationale. Ces échantillons ont été mis à notre disposition par les Sociétés exploitantes mêmes, à part le n° X que nous a aimablement confié le Dr CASIMIR, de l'Institut géologique de Bucarest.

N°	Mine et département	Age géologique	Type	Pourcentage de la production roumaine totale
I..	SCHITUL GOLESTI (Muscel)	Pliocène sup.	Lignite	3,18
II..				
III..	COMANESTI (Bacau)	Pliocène inf.	Charbon brun	7,20
IV..	CODLEA (Brasov)	Lias	Houille	2,60
V..	LONEA (Hunedoara)	Oligocène	Charbon brun	6,03
VI..	LUPENI (Hunedoara)	Oligocène	Charbon brun	25,21
VII..	ANINA (Caras)	Lias	Houille	7,25
VIII..				
IX..	BAIA NOUA (Severin)	Carbonifère	Anthracite	0,70
X..	SCHELA (Gorj)	Carbonifère	Anthracite	0,03

Les dénominations des catégories auxquelles se rattachent ces combustibles, ainsi que les renseignements statistiques, sont

extraits de la publication de l'Ingénieur G. DUMITRESCU, *Les charbons de Roumanie en 1932* (1). Nous ferons remarquer que, dans la littérature roumaine, on donne aux termes « charbon brun » et « lignite » — traduits de l'allemand Braunkohle et Lignite — respectivement le sens de lignite brun et noir et de lignite xyloïde. Nous aurons d'ailleurs à revenir dans la suite sur ces appellations.

L'étude entreprise se compose de deux parties :

Dans la première, nous nous sommes préoccupé de déterminer la composition des échantillons, leur façon de réagir envers certains agents chimiques, et nous nous sommes particulièrement intéressé au dosage de l'azote dans les combustibles solides, d'après la méthode de DUMAS et ses modifications. Nous avons, en outre, procédé à l'examen microscopique des surfaces polies de ces charbons.

Dans la deuxième partie, nous avons recherché la manière dont ces combustibles se comportent, sous l'action combinée de la chaleur et du vide, dans les conditions définies par la méthode de pyrogénéation fractionnée, imaginée et mise au point par M. le Professeur LEBEAU (2). Ce moyen précieux d'investigation, où l'on s'attache à l'examen des produits gazeux recueillis, par paliers de 100° en 100°, jusqu'à 1.000°, est d'un grand intérêt pour la connaissance des charbons fossiles, et il est susceptible de fournir des indications les plus utiles en vue de leur classification.

L'application de cette technique, qui a déjà fait l'objet de nombreux mémoires, et sur laquelle nous reviendrons en détail ultérieurement, nous a conduit à des résultats nous permettant d'apporter une importante contribution sur la nature des charbons fossiles roumains.

(1) G. DUMITRESCU, *Moniteur du Pétrole roumain*, n° 12, 1933.

(2) P. LEBEAU, *C. R.*, t. 177, p. 320, 1923 ; *Chim. et Ind.*, t. 19, n° 4 bis, p. 73, 1928 (VII^e Congrès). Voir également : *Chim. et Ind.*, t. 14, p. 10, 1925 ; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 35, p. 489, 1924 et *Bull. Soc. Chim. Belgique*, t. 35, p. 47, 1928 ; *Proc. Int. Conf. Bit. Coal.* Pittsburgh, t. 1, p. 670, 1928.

Notre travail est présenté de la façon suivante :

Première partie : Etude analytique des charbons fossiles roumains.

CHAPITRE I. — Description sommaire des échantillons.

CHAPITRE II. — Recherches sur le dosage de l'azote dans les combustibles solides.

CHAPITRE III. — Analyses immédiate et élémentaire.

CHAPITRE IV. — Action des dissolvants et des réactifs chimiques.

CHAPITRE V. — Examen microscopique.

Deuxième partie : Pyrogénéation fractionnée des charbons roumains.

CHAPITRE I. — Exposé de la méthode de pyrogénéation fractionnée.

CHAPITRE II. — Application de la méthode de pyrogénéation aux combustibles roumains.

CHAPITRE III. — Contribution apportée à la classification des charbons roumains.

Conclusions.

* * *

Ces travaux ont été effectués sous la direction de M. le Professeur LEBEAU, au laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Nous prions notre Maître d'agréer nos sentiments de profonde reconnaissance pour l'honneur qu'il nous a fait de nous admettre dans son laboratoire, et de guider nos recherches. Nous sommes heureux de pouvoir lui témoigner notre attachement respectueux et dévoué.

Il nous est agréable d'assurer de notre gratitude M. L. HACKSPILL, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, notre ancien

Maître et Directeur de l'Institut de Chimie à Strasbourg, pour la bienveillante attention qu'il a accordée à notre travail.

Nous tenons à exprimer nos bien sincères remerciements à M. G. COURTOIS, Chef du laboratoire de Pharmacie chimique, pour les conseils éclairés qu'il nous a sans cesse prodigués.

Nous n'aurons garde d'oublier nos excellents camarades H. GUÉRIN et R. LEFRANÇOIS, qui nous ont initié aux techniques spéciales du laboratoire, et A. MORETTE dont le concours nous a été précieux pour la partie micrographique.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE ANALYTIQUE DES CHARBONS
FOSSILES ROUMAINS

CHAPITRE I

Description sommaire des échantillons.

Nous décrirons sommairement les charbons examinés, en indiquant également l'aspect du coke lorsqu'il diffère de celui du produit initial, ainsi que la couleur des cendres.

I et II. *SCHITUL GOLESTI*. — Le n° I nous a été remis en 1932, le n° II en 1933. Ces échantillons sont d'une couleur brunâtre, et d'aspect feuilleté, à cassure schisteuse. Ils se laissent désagréger assez facilement en tranches fragiles, suivant des plans de rupture parallèles.

Le coke se différencie par sa couleur qui est noire. Les cendres sont colorées en beige.

III. *COMANESTI*. — Ce charbon se présente sous forme de fragments compacts et durs presque exclusivement constitués par une matière noire d'apparence résinoïde, à belle cassure conchoïdale. On y trouve en outre des zones stratifiées où les parties brillantes alternent avec des lits ternes, brunâtres, à cassure grenue ; dans certains cas, les cassures laissent apercevoir des plans nets de rupture, perpendiculaires à la stratification.

Les cendres sont de couleur ocre.

IV. *CODLEA*. — Ce combustible, d'un noir mat, à surfaces lisses, apparaît sensiblement homogène et compact ; les cassures sont légèrement brillantes.

Les cendres sont colorées en chamois

V. *LONEA*. — D'un noir, tantôt terne, tantôt brillant, ce charbon possède également une texture très compacte ; on constate que la substance luisante est intimement mêlée de parties ternes. Les cassures sont, soit lisses, dépourvues d'éclat, soit conchoïdales.

La couleur des cendres est rosée. Par chauffage rapide dans un creuset couvert, on constate une agglomération de la masse, mais au moindre choc les grains de coke se séparent.

VI. *LUPENI*. — Ce combustible est d'un noir assez brillant à surfaces et cassures irrégulières, qui sont quelquefois limitées par des parties mates et lisses. Il ressemble en quelque sorte à la houille d'Anina (puits II), mais il est beaucoup moins friable. On n'y trouve pas de fusain.

Le coke est aggloméré. Les cendres, parsemées de points blancs, sont marron.

VII et VIII. *ANINA*. — Les deux échantillons examinés, correspondant aux n^{os} VII et VIII, proviennent respectivement du puits II et du puits Roi Ferdinand. Ceux-ci sont noirs, modérément brillants ; ils sont patriculièremment friables. Les cassures, ceillées dans le cas du n^o VII, sont fusiformes pour le n^o VIII.

Peu évident dans le n^o VII, le fusain est nettement visible et séparable dans le n^o VIII, où il apparaît en couches assez fréquentes.

Les cendres sont blanches. Les cokes, bien agglomérés, sont boursoufflés en partie.

IX. *BAIA NOUA*. — D'une texture homogène, c'est un charbon d'un noir de velours, quelquefois avec des régions brillantes ; on y observe des lits abondants de fusain. La cassure est faiblement tourmentée.

Les cendres sont grises.

X. *SCHELA*. — Terne en surface, ce combustible, d'aspect lamellaire stratifié, montre des cassures brillantes à éclat métallique. Il est dur et très résistant au choc.

Ses cendres sont colorées en beige.

CHAPITRE II

Recherches sur le dosage de l'azote dans les combustibles solides.

Au cours de nos recherches bibliographiques, nous avons été frappé par la diversité des recommandations trouvées dans la littérature contemporaine quant au dosage de l'azote dans les charbons.

En effet, depuis une vingtaine d'années on s'est attaché à démontrer l'insuffisance des méthodes primitives de DUMAS et de KJELDAHL. En chimie organique, l'azote est généralement dosé par l'un de ces deux procédés classiques. Le premier donne presque toujours des résultats exacts ; le second est d'un emploi limité, n'étant pas applicable à certaines classes de corps. La méthode à la chaux sodée de WILL et VARRENTRAPP est abandonnée aujourd'hui, et celle de TER MEULEN, très récente, qui semble s'affirmer comme avantageuse, n'est encore que peu utilisée.

Il a été naturel que l'on choisisse, pour le cas particulier des combustibles, une des méthodes générales ; celle de KJELDAHL, qui est d'une exécution simple, a été adoptée dans tous les laboratoires d'études et d'analyses des combustibles. Elle est basée sur la transformation de l'azote des différentes combinaisons en sulfate d'ammonium, sous l'action de l'acide sulfurique chaud, en présence de divers catalyseurs (mercure, sulfate de potassium, etc...). Préconisé en 1883 pour les composés organiques (3), l'emploi de ce procédé a été recommandé pour les combustibles par FOSTER (4), SCHMITZ (5) et par SCHILLING (6),

(3) KJELDAHL, *Z. anal. Chem.*, t. 22, p. 366, 1883.

(4) W. FOSTER, *Trans. chem. Soc.*, t. 43, p. 109, 1883.

(5) SCHMITZ, *St. u. Eisen.*, t. I, p. 47, 1886.

(6) E. SCHILLING, *Journ. f. Gasbel.*, 30^e ann., p. 707, 1887.

dont les expériences comparatives semblaient montrer que les méthodes de DUMAS et de WILL et VARRENTTRAPP donnaient des résultats incertains, vraisemblablement par suite de la combustion incomplète du charbon au cours de l'opération.

Dès lors, le procédé KJELDAHL a été retenu en admettant, à défaut de moyen de contrôle, qu'il fournissait des déterminations convenables.

Plus récemment seulement, SIMMERBACH et SOMMER (7) en 1915, et TERRES et ses collaborateurs en 1919 (8) furent les premiers à mettre en doute son exactitude, à la suite d'essais analytiques effectués avec cette technique et celle de DUMAS modifiée par eux.

La méthode de DUMAS (9), telle qu'elle est décrite dans les Traités de Chimie et d'Analyse organiques, repose sur le principe suivant : combustion de la substance dans une atmosphère ou un courant de gaz carbonique, uniquement au moyen d'oxyde de cuivre auquel elle est parfaitement mélangée ; le gaz dégagé est recueilli sur une lessive de potasse qui absorbe l'anhydride carbonique ; le volume d'azote restant est mesuré sur la cuve à eau. Elle conduit, d'une façon générale, à d'excellents résultats, ce qui explique son extension au dosage de l'azote dans les combustibles solides. Elle a été recommandée à cet effet dans de nombreux ouvrages de spécialité, tels que ceux de ARTH (10), de F. FISCHER (11), de PHILLIPS (12), et d'autres plus récents de LUNGE-BERL (13), CAMPREDON (14), GRAEFE (15).

Toutefois, CHESNEAU (16) lui préfère le Kjeldahl, tandis que CARNOT (17) signale son manque de fidélité, et que le « Fuel Research Board » d'Angleterre (18) la considère comme exacte sous réserve de l'analyse du gaz recueilli.

(7) O. SIMMERBACH et F. SOMMER, *St. u. Eisen*, t. 35, p. 601, 1915.

(8) TERRES, FLEISCHER, HANSEN, KOCHLING et MAISCH, *Journ. f. Gasbel*, t. 52, p. 173, 1919.

(9) DUMAS, *Traité de chimie*, t. 5, p. 17, 1835.

(10) G. ARTH, *Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles*, 1897.

(11) Ferd. FISCHER, *Chem. Technol. d. Brennst.*, 1880-1897.

(12) H. J. PHILIPPS, *Les combustibles ; analyse*, 1902.

(13) LUNGE-BERL, *Chem. techn. Untersuchungsmet.*, vol. I, 1921.

(14) CAMPREDON, *Guide pratique du chim. métallurg.*, 1923.

(15) E. GRAEFE, *Chem. Technol. d. Brennst.*, 1927.

(16) G. CHESNEAU, *Principes d'analyse minérale*, 1912.

(17) CARNOT, *Traité d'analyse des subst. minérales*, t. 2, 1904.

(18) Fuel Research Board, *Methods of analysis of coal*, 1927.

Pour certains des expérimentateurs qui l'ont utilisée dans le cas des combustibles, la méthode de DUMAS apparaît comme satisfaisante (7, 19, 20) ; pour d'autres, au contraire, elle semble défectueuse (4, 5, 8).

La plupart des chercheurs qui, dans ces dernières années, ont voulu doser l'azote des charbons par cette méthode, ont reconnu, en l'étudiant de plus près, la possibilité de deux importantes causes d'erreurs :

1° L'azote recueilli peut être souillé par du méthane ayant échappé à l'oxydation par l'oxyde de cuivre. Ce fait, signalé par TERRES (8), DONOVAN (21), BARANOV et MOTT (22), LAMBRIS (23) et COUFALIK (24), est cependant nié, dans le cas de charbons, par FRITSCHÉ (25), HUHNERBEIN et FORSTER (26). D'autre part, DUNSTAN et CARR (27) et HAAS (28) ont également observé la formation de ce gaz lors de dosages effectués sur certaines bases organiques.

2° La combustion par l'oxyde de cuivre paraît rester incomplète. Il subsiste en fin d'opération un résidu enrobé par l'oxyde de cuivre, et qui retient vraisemblablement de l'azote ainsi soustrait au dosage ; cette cause d'erreur par défaut, qui a été écartée en modifiant le mode opératoire primitif, comme nous le verrons plus loin, a été déterminée dans quelques cas isolés (8,22), mais n'a jamais fait l'objet d'une étude systématique.

Les efforts des analystes ont dès lors porté sur la forme à donner à la méthode générale de combustion pour la rendre rigoureuse dans le cas des charbons. Nous donnons ci-dessous un aperçu des modifications apportées dans ce sens au procédé initial de DUMAS.

Les auteurs opèrent en tube ouvert garni d'oxyde de cuivre et de cuivre réduit, la combustion complète étant parfois assurée

(19) W. SMITH, *Trans. chem. Soc.*, t. 45, p. 144, 1884.

(20) FIELDNER et TAYLOR, *J. ind. eng. chem.*, t. 7, p. 106, 1915.

(21) DONOVAN, *Analyst*, t. 49, p. 57, 1924.

(22) BARANOV et MOTT, *Fuel*, t. 3, p. 31, 1924.

(23) LAMBRIS, *Brennstoff-Chem.*, t. 6, p. 1, 1925.

(24) F. COUFALIK, *Mittel. Kohlenforschungsinstitut Prag*, t. I, n° 3, p. 163, 1932.

(25) FRITSCHÉ, *Brennstoff-Chem.*, t. 2, p. 365, 1921.

(26) HUHNERBEIN et FORSTER, *Brennstoff-Chem.*, t. 4, p. 337, 1923.

(27) DUNSTAN et CARR, *Proc. chem. Soc.*, t. 12, p. 48, 1896.

(28) HAAS, *Trans. chem. Soc.*, t. 89, p. 570, 1906.

par des oxydants ajoutés à la matière carbonée, tels que le chromate de plomb (29) ou le bioxyde de tellure (30), mais le plus souvent par un courant d'oxygène agissant sur la substance mêlée ou non d'oxyde de cuivre ; rappelons toutefois que, d'après HACKSPILL et D'HUART (31), la combustion des substances organiques est assurée intégralement par l'oxyde de cuivre, à condition d'opérer dans le vide à 800°.

Encore en 1886, JOHNSON et EILOART (32) proposent une variante de la méthode de DUMAS, dans laquelle le charbon placé seul dans une nacelle est tout d'abord chauffé en l'absence d'oxydant, le coke résultant étant brûlé dans la suite par un courant d'oxygène.

Le problème du dosage de l'azote dans les combustibles n'est plus alors repris que beaucoup plus tard par SIMMERBACH et SOMMER (7) qui concluent à la possibilité d'obtenir des résultats exacts en utilisant la technique de DUMAS, le chauffage du tube à 800° étant effectué électriquement ; ceci est cependant infirmé par TERRES et ses collaborateurs (8) qui reconnaissent la nécessité de terminer l'opération dans un courant d'oxygène pour obtenir la combustion du résidu charbonneux ; ils examinent en outre le degré de pureté du gaz recueilli et constatent que celui-ci ne renferme que 30 % d'azote, le reste étant constitué par du méthane (40 %), de l'oxygène et de l'oxyde de carbone.

A partir de cette époque, la technique de TERRES est reprise sous différentes variantes où un courant d'oxygène (qui est produit, selon les cas, par électrolyse, par décomposition ménagée de chlorate de potassium, ou encore par voie humide) réalise la combustion totale du charbon lorsque celui-ci est seul (23, 24, 33, 34), comme chez JOHNSON et EILOART, ou l'achève dans le cas où il a été mélangé d'oxyde de cuivre (21, 22, 25, 26, 35).

La présence de méthane dans l'azote dégagé a conduit certains des auteurs à adjoindre à l'oxyde de cuivre des catalyseurs d'oxydation, tels que le chlorure cuivreux (22) ou l'amiante platinée (22), tandis que d'autres intercalent entre le tube à com-

(29) H. FLEISCHER, *Jahrbuch d. Halleschen Verb.*, n° 1, 1917, d'après FRITSCHÉ (25).

(30) LANZMANN, *Z. angew. Chem.*, t. 45, p. 376, 1932.

(31) HACKSPILL et D'HUART, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 35, p. 800, 1924.

(32) ST. JOHNSON et EILOART, *Chem. News*, t. 53, p. 76, 1886.

bustion et l'azotomètre un dispositif spécial permettant de faire circuler les gaz à température plus élevée sur de l'oxyde de cuivre (30, 34), sur une spirale de platine (33), ou sur l'amiante platinée (24).

L'analyse rapide de ces travaux montre que les teneurs en azote, déterminées par la méthode de DUMAS avec les modifications proposées, peuvent être considérées comme exactes, le mode opératoire, surtout lorsqu'il est joint à l'analyse du gaz recueilli, paraissant offrir toute garantie.

Les chimistes avaient dès lors à leur disposition un moyen sûr de vérification des résultats obtenus par le procédé de KJELDAHL et jusque-là réellement incontrôlables.

De nombreuses recherches sur ce point ont été entreprises, et nous rassemblons ci-après les résultats trouvés avec les différentes méthodes suivies :

La méthode classique de DUMAS, comparée au procédé de KJELDAHL, conduirait à des déterminations moyennes concordantes d'après FIELDNER et TAYLOR (20), soit à des teneurs en azote plus élevées selon SIMMERSBACH et SOMMER (7) et COUFALIK (24). Ces deux dernières conclusions apparaissent comme douteuses, TERRES (8) ayant montré que les pourcentages en azote trouvés par SIMMERSBACH sont en réalité supérieurs à la réalité, par suite d'une difficulté de purge de l'appareillage volumineux, et COUFALIK faisant lui-même des réserves sur l'exactitude de ses chiffres.

Par contre, la méthode de DUMAS avec ses diverses modifications est reconnue comme fournissant des résultats nettement plus forts par de nombreux auteurs : TERRES (8), PARKER (35), DONOVAN (21), LAMBRIS (23, 33), COUFALIK (24), BORNSTEIN et PETRICK (34), tandis que, au contraire, LANZMANN (30) et BARANOV et MOTT (22) considèrent ces deux techniques comme d'une valeur égale.

Cet exposé montre qu'on se trouve en présence de nombreuses contradictions, qui sont peut-être plus virtuelles que réelles si,

(33) LAMBRIS, *Brennstoff-Chem.*, t. 8, p. 71, 1927.

(34) BORNSTEIN et PETRICK, *Brennstoff-Chem.*, t. 13, p. 42, 1932.

(35) A. PARKER, *Gas J.*, t. 150, p. 624, 1920.

les erreurs éventuelles provenant d'imperfections expérimentales mises à part, on tient compte :

- 1^o de la diversité des variantes du procédé de KJELDAHL, liée à l'emploi, souvent non spécifié par les auteurs, de catalyseurs différents qui ne sont pas forcément équivalents ;
- 2^o de la perte possible, dans ce procédé, d'une partie de l'azote à l'état libre qui échappe ainsi à la kjeldahlisation. Ce phénomène, signalé pour des corps organiques purs (36), et aussi pour les combustibles (8, 34), semble cependant être infirmé par les recherches sur les charbons de CARLILE (37) qu'attribue les constatations de ses prédécesseurs à des défauts expérimentaux ou à l'existence d'azote occlus.

Lè dosage exact de l'azote contenu dans les charbons que nous avons à examiner nous a conduit à faire une étude critique de la question, à comparer ces procédés, et à préciser les modes opératoires que nous avons retenus.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl.

Parmi les nombreux modes opératoires préconisés, nous avons adopté dans nos essais celui qui est recommandé comme standard par le « Fuel Research Board » (18) en Angleterre, et par « U. S. Bureau of Mines » (38) aux Etats-Unis.

Dans une fiole de Kjeldahl, on chauffe 1 gr. de l'échantillon avec 25 cm³ d'acide sulfurique concentré, 10 gr. de sulfate de potassium et 1 gr. de mercure, d'abord doucement pendant deux heures, de manière que la température ne dépasse pas 200°, puis à ébullition modérée jusqu'à décoloration, cette deuxième phase durait trois heures environ dans tous les cas, sauf dans

(36) FLEURY et LEVALTIER, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 37, p. 330, 1925.

(37) CARLILE, *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 52, p. 306T, 1933.

(38) D'après ENGELDER, *Laboratory manual of gas, oil and fuel analysis*, 1931.

celui de l'échantillon X qui a exigé huit heures. On maintient celle-ci encore pendant deux heures après la décoloration, sans qu'il ait été besoin de faire usage de permanganate de potassium pour obtenir ce résultat. Le liquide est étendu à 300 cm³ environ, transvasé dans un ballon d'un litre, neutralisé lentement, en agitant et en refroidissant, par la lessive de soude, puis alcalinisé et enfin additionné de 20 cm³ d'une solution de sulfure de sodium à 4 % pour décomposer le complexe mercuri-ammoniacal. Le ballon est surmonté d'un appareil de Delattre, dont le tube de dégagement est dirigé vers le haut, afin d'éviter des erreurs pouvant provenir du lessivage du verre, et relié à un réfrigérant vertical plongeant, par l'intermédiaire d'un tube à boule, dans une fiole conique renfermant 20 cm³ d'acide sulfurique N/10. On distille alors lentement environ 150 cm³. L'ammoniaque est entraîné et l'excès d'acide est titré en retour par la soude N/10, en présence d'hélianthine. On déduit la teneur en azote, 1 cm³ d'acide sulfurique N/10 consommé correspondant à 1,40 milligr. d'azote.

Les résultats trouvés, rapportés à 100 gr. de charbon brut, sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

PROPORTIONS D'AZOTE TROUVÉES PAR LA MÉTHODE
DE KJELDAHL

N° de l'échantillon	Valeurs expérimentales %		Moyenne %
I	1,37	1,40	1,38
II	1,23	1,25	1,24
III	1,46	1,50	1,48
IV	1,17	1,20	1,18
V	1,30	1,28	1,29
VI	2,25	2,27	2,26
VII	1,01	1,04	1,02
VIII	1,24	1,26	1,25
IX	1,05	1,08	1,06
X	0,21	0,16	0,18

L'examen de ce tableau montre que la technique utilisée fournit ici des teneurs en azote concordantes.

II. — Dosage de l'azote par la méthode de Dumas et par quelques-unes de ses modifications.

A titre comparatif, le dosage de l'azote dans les combustibles a été effectué par :

- a) la méthode de DUMAS, en recherchant les imperfections qu'elle pouvait comporter dans ce cas particulier ;
- b) une modification de cette méthode, dont le principe a déjà été préconisé par JOHNSON et EILOART.

a) Méthode de Dumas et sa modification (1^{re} variante).

Nous avons vu précédemment que la méthode classique de DUMAS appliquée aux combustibles solides pouvait comporter deux causes d'erreur capitales qui ont retenu notre attention :

- 1^o Présence de méthane dans l'azote recueilli ;
- 2^o Combustion incomplète du charbon.

1^o *Présence du méthane dans l'azote recueilli.* — Dans ces essais, nous avons cherché à nous rendre compte si la présence de méthane et d'autres gaz, souvent signalée pour l'azote recueilli, était constante, et s'il était possible de l'éviter.

Nous avons pensé que cette combustion incomplète des gaz carbonés pouvait être due à une insuffisance de chauffe de la colonne d'oxyde de cuivre.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé sur le même charbon (n^o VI) deux séries de combustions sur la grille à gaz. Dans la première, le tube à combustion était porté au rouge sombre ; la mesure de la température effectuée à l'intérieur du tube, au moyen d'un couple thermo-électrique, donna, selon les cas, 720 à 730° ; dans la seconde par un chauffage plus intense on atteignit le rouge cerise, la température étant de 830 à 850°.

A titre d'exemple nous indiquons ci-dessus la composition centésimale des gaz obtenus dans l'azotomètre :

Essai	Température : 720°-730°			Température : 830°-850°		
	I	II	III	I	II	III
N %	45,4	61,1	37,6	99,4	99,5	100
CH ⁴ %	51,6	35,8	61,3	Néant	Néant	Néant
CO %	3,0	3,1	1,1	0,6	0,5	id.

L'examen de ce tableau met nettement en évidence l'influence de la température sur la pureté de l'azote dosé ; il est nécessaire d'opérer à une température suffisamment élevée pour que ce gaz soit parfaitement exempt de méthane (*).

Ces constatations sont d'ailleurs en accord avec celles faites récemment par CAMPBELL et GRAY (39), qui ont montré la possibilité de brûler intégralement le méthane à 741° lorsqu'il traverse un tube à combustion sous un débit de 18 cm³ 9 à la minute.

Il est donc établi que pour obtenir l'azote pratiquement pur, il suffit, pour opérer à la température exigée (au moins 800°), d'employer une grille de 1 m. munie de vingt-quatre brûleurs, la pression de gaz dans la canalisation étant de 76 mm. d'eau ; on atteint la température cherchée après trois quarts d'heure de chauffe progressive.

L'emploi des dispositifs encombrants à circulation de gaz préconisés pour assurer la combustion ultérieure du méthane n'apparaît donc nullement utile, le mode opératoire simple que nous venons de décrire donnant toute satisfaction.

2° Combustion incomplète du charbon. — Ainsi que nous l'avons vu plus haut, l'emploi de la méthode classique de DUMAS conduirait, d'après certains auteurs, à une combustion incomplète, pouvant entraîner par là même une importante cause d'erreur par défaut dans le dosage de l'azote.

Nous nous sommes proposé de rechercher systématiquement, sur plusieurs variétés de combustibles, si le résidu non brûlé renfermait de l'azote et dans quelles proportions.

A cet effet, nous avons effectué des déterminations comparatives entre la méthode de DUMAS dans sa forme générale, et sa modification consistant dans l'utilisation complémentaire d'un courant d'oxygène. Nous avons emprunté à TERRES (8) l'idée de la combustion auxiliaire, en nous servant d'un appareil dérivé de celui de FRITSCHÉ (25).

Nous avons pu effectuer des dosages fractionnés en deux temps, le premier correspondant à l'azote obtenu au cours de la déter-

(*) Pour la recherche des faibles proportions de méthane, la combustion eudiométrique a été effectuée en présence de gaz tonnant.

(39) CAMPBELL et GRAY, *J. Soc. chem. Ind.*, t. 49, p. 432T, 1930.

mination classique de DUMAS, le second à la quantité libérée seulement par la combustion secondaire au moyen d'oxygène, en atteignant ainsi en une seule opération le but poursuivi.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'appareil auquel nous nous sommes finalement arrêtés (fig. 1) est composé ainsi :

1° Générateur de gaz carbonique. C'est un tube à essais en

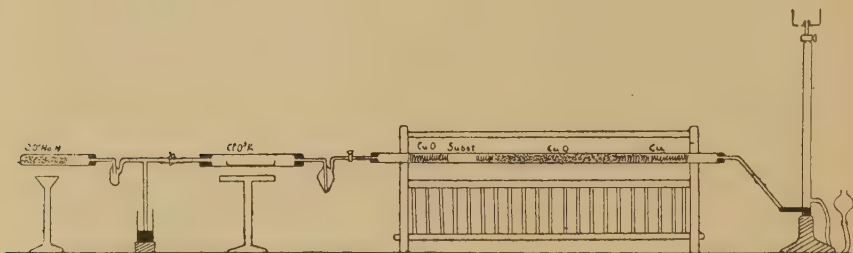


FIG. 1.

Modification de la méthode de Dumas pour le dosage de l'azote.

Pyrex de 20 cm. de longueur et 25 mm. de diamètre, qui contient 25 gr. de bicarbonate de sodium exempt d'ammoniaque. Par l'interposition d'un tampon d'amiante, une partie de l'eau formée est arrêtée, et l'obturation de l'orifice de passage du gaz est évitée.

2° Petit flacon à tubulure plongeante, servant à retenir l'eau entraînée dans la décomposition précédente.

3° Soupape formée par un tube en T dont la branche verticale plonge de 3-4 cm. dans du mercure, et dont la partie horizontale est en relation avec le générateur d'oxygène par l'intermédiaire d'un joint de caoutchouc demi-vide sur lequel est fixée une pince à vis. Son rôle est d'éviter les surpressions, et de permettre l'évacuation du gaz carbonique lorsqu'on en interrompt le courant dans l'appareil.

4° Générateur d'oxygène. Tube en pyrex de 25 cm. de long et 20 mm. de diamètre, contenant une nacelle de porcelaine qui renferme 12 à 15 gr. de chlorate de potassium pulvérisé, dont la chauffe est assurée à l'aide d'une petite grille de DITTE.

5° Un petit barboteur Cloez garni d'une goutte de mercure, pour empêcher un retour éventuel des gaz, et d'une faible couche d'eau surnageante qui permettra de suivre la vitesse du courant gazeux.

6° Un robinet de verre.

7° Le tube à combustion en verre d'Iéna, de 1 m. 20 de longueur et 15 mm. de diamètre intérieur, chauffé sur une grille d'un mètre à vingt-quatre brûleurs à papillon, et garni comme suit d'avant en arrière :

un rouleau de toile de cuivre oxydé (15 cm.) ; espace libre servant à loger la substance mélangée à OCu (12 cm.) ; un deuxième rouleau de cuivre oxydé de 7 cm. ; une colonne d'oxyde de cuivre obtenu par chauffage au moufle de tournure de ce métal (35 cm.) ; un troisième rouleau identique au 2^e, et enfin un tortillon de 25 cm. de toile de cuivre réduit.

8° Un azotomètre de SCHIFF, garni de lessive de potasse à 33° Bé, dont l'extrémité supérieure est étirée au-dessus du robinet en un tube étroit sur lequel vient se fixer, par l'intermédiaire d'un bouchon, une coupelle qui, partiellement remplie d'eau, permet de recueillir aisément le gaz dans une éprouvette graduée, en vue de l'analyse sur la cuve à eau ou à mercure.

La liaison des différentes parties de l'appareil était assurée par des bouchons en caoutchouc et des joints en caoutchouc demi-vide, afin d'obtenir une étanchéité parfaite.

CONDUITE DE L'OPÉRATION.

1^{er} temps : On broie intimement au mortier une prise d'essai voisine de 0 gr. 750 du charbon avec 30 gr. d'oxyde de cuivre finement pulvérisé. Après introduction de ce mélange dans le tube à combustion, on purge d'air l'appareil à chaud par passage d'un courant rapide de gaz carbonique pendant une heure, et on procède dans un premier temps comme s'il s'agissait d'un Dumas ordinaire, en ayant soin, ainsi que nous en avons démontré la nécessité, de porter la colonne d'oxyde de cuivre à une température d'au moins 800°, tout en menant la combustion de la substance à une allure modérée.

Lorsque le dégagement gazeux a pris fin, on balaye le tube à

l'aide d'un courant de gaz carbonique, et on recueille dans l'azotomètre un volume d'azote (A) qui correspond à celui se dégageant dans cette phase effectuée selon la méthode classique.

2^e temps : On poursuit alors l'opération en effectuant la combustion auxiliaire sous courant d'oxygène résultant de la décomposition ménagée du chlorate de potassium. On constate bientôt, dans la zone où se trouve placé le mélange charbon-oxyde de cuivre, l'apparition d'une incandescence nette, qui se propage régulièrement et qui disparaît lorsque le coke, non brûlé dans la première phase, est entièrement consumé. On interrompt à ce moment le courant d'oxygène, et rétablit celui de gaz carbonique, en prenant les précautions nécessaires. L'opération est alors terminée comme précédemment.

Le volume d'azote recueilli dans le deuxième temps (B) est lu séparément ; il représente celui qui était retenu par le coke, ayant échappé dans le premier temps à l'action de l'oxyde de cuivre.

RÉSULTATS : L'analyse a prouvé que le gaz recueilli en suivant ce mode opératoire est de l'azote sensiblement pur. Dans aucun cas, nous n'avons pu y caractériser de méthane ni de composés oxygénés de l'azote. Les seules impuretés qu'il ait été possible d'y déceler, après élimination des restes de gaz carbonique encore présents, étaient constituées par de l'oxyde de carbone, ainsi que par de l'oxygène entraîné malgré le rouleau de cuivre ; la proportion de ces deux gaz dans l'azote ne dépasse d'ailleurs jamais 1 %. Toutefois, il y a lieu de faire remarquer que les chiffres trouvés doivent subir une légère correction, liée à l'impossibilité d'éliminer de l'appareil les dernières traces d'air dont le volume, déterminé dans des essais à blanc, a été trouvé égal à 0 cm³ 3 pour la durée totale de l'opération (à savoir 0 cm³ 2 dans le premier temps et 0 cm³ 1 dans le second).

Les volumes gazeux sont mesurés sur la cuve à eau et, après correction de température et de pression, servent à calculer la teneur d'azote en poids pour cent pour chacune des fractions. La somme des deux pourcentages en azote trouvés pour chaque charbon donne la quantité totale d'azote contenue dans 100 gr. du combustible.

Les résultats partiels et globaux, obtenus au moyen de la

méthode de dosage fractionné décrite ci-dessus, sont rassemblés dans le tableau II. Les teneurs en azote y sont rapportées à 100 gr. de charbon brut. En outre, la répartition de l'azote entre les deux phases des déterminations y est indiquée.

TABLEAU II.

RÉSULTATS OBTENUS PAR LA MÉTHODE DE DUMAS
ET LA PREMIÈRE MODIFICATION

Echantillon	N trouvé pour 100 gr. de charbon brut			Répartition centésimale	
	par la méthode de Dumas	par la combustion auxiliaire	Total	Méthode de Dumas	Combustion auxiliaire
II	1,17	0,05	1,22	96,0	4,0
III	1,31	0,05	1,36	96,3	3,7
	1,02	0,38	1,40	72,9	27,1
V	1,10	0,18	1,28	86,0	14,0
	1,14	0,11	1,25	91,2	8,8
VI	2,20	0,05	2,25	97,8	2,2
	2,00	0,23	2,23	89,7	10,3
VIII	1,05	0,10	1,15	91,3	8,7
	0,94	0,24	1,18	79,7	20,3
IX	0,69	0,36	1,05	65,7	34,3

L'examen de ce tableau montre que la méthode classique de DUMAS, appliquée aux combustibles fossiles, donne des résultats souvent variables pour un même échantillon, quoiqu'il apparaisse *à priori* que l'opération a été conduite dans des conditions tout à fait comparables. Cette même constatation avait déjà été faite par FIELDNER et TAYLOR (20). En outre, on peut remarquer qu'en aucun cas la libération de l'azote n'a été totale, et ce n'est qu'après l'intervention d'une combustion auxiliaire que la combustion complète du charbon a été obtenue en entraînant le dégagement de l'azote qu'il retenait.

Ces résultats confirment donc la nécessité de l'oxydation secondaire, et établissent l'insuffisance de la méthode classique de DUMAS comme moyen de dosage de l'azote total dans les combustibles fossiles.

b) Méthode de Dumas modifiée (2^e variante).

Une autre série de dosages de l'azote dans les combustibles fossiles a été effectuée, avec l'appareil et le mode opératoire en deux temps précédemment décrits, en utilisant une modification de la méthode de DUMAS, dont le principe a déjà été donné par JOHNSON et EILOART en 1886. La prise d'essai, au lieu d'être mêlée à l'oxyde de cuivre, est placée seule dans une nacelle de 10 cm. de longueur. Cette dimension est nécessaire pour que le combustible puisse être étalé en couche mince, de façon à offrir une grande surface de contact avec l'oxygène.

Ce changement modifie profondément l'allure du phénomène. Dans un premier stade, la matière subit une pyrogénéation sous la seule action de la chaleur; les produits volatils jusqu'à 850° environ sont brûlés par la couche d'oxyde de cuivre, et on recueille l'azote résultant de leur combustion. Le résidu restant alors dans la nacelle est comburé dans la deuxième phase de l'opération à l'aide d'oxygène dont on évitera un excès, et on obtient une nouvelle libération d'azote correspondant à celui contenu dans le coke. La somme des volumes lus pour chacune des fractions donne donc le volume total d'azote renfermé dans la prise d'essai.

Cette technique nous a permis de fixer, dans les conditions expérimentales suivies, la répartition de l'azote entre le coke et les matières volatiles. Les résultats, rapportés à 100 gr. de charbon brut, sont consignés dans le tableau III, qui comporte en outre une colonne indiquant le pourcentage en matières volatiles des charbons examinés.

TABLEAU III.

DOSAGE ET RÉPARTITION DE L'AZOTE

Echantillon	Matières volatiles pour 100 gr. de charbon	Azote pour 100 gr. de charbon brut			Répartition centésimale de l'azote total entre	
		dans les matières volatiles	dans le coke	Total	les matières volatiles	le coke
II	46,8	0,98	0,26	1,24	79,0	21,0
III	36,6	0,89	0,61	1,50	59,4	40,6
V	37,0	0,68	0,62	1,30	52,3	47,7
VI	40,4	1,14	1,14	2,28	50,0	50,0
VIII	29,7	0,30	0,97	1,27	23,7	76,3
IX	11,2	0,27	0,88	1,15	23,4	76,6
X	5,0	0,13	0,23	0,36	36,1	63,9

La comparaison de ces déterminations montre que, d'une façon assez générale, la proportion d'azote volatil augmente avec la teneur du combustible en matières volatiles, sans qu'on puisse voir une corrélation entre cette teneur et le taux d'azote total, exception faite toutefois pour les échantillons IX et X à haute teneur en carbone et très faible pourcentage en matières volatiles. Il en résulte que la proportion d'azote restant dans le coke croît parallèlement à la teneur en carbone de l'échantillon, tandis que le pourcentage en matières volatiles va en diminuant.

Si l'on compare maintenant les teneurs en azote total trouvées par les deux variantes de la méthode de DUMAS, on constate que celles résultant de l'application de la première (mélange du charbon avec l'oxyde de cuivre) sont légèrement inférieures à celles que fournit la seconde ; cette différence semble résulter d'une combustion incomplète par l'oxygène du charbon, fait en relation avec un en obage de ce dernier par l'oxyde de cuivre.

Comme la deuxième variante présente par ailleurs l'avantage d'être d'une exécution plus simple et plus rapide, tout en permettant la vérification de la combustion complète par l'examen des cendres, nous lui donnons nettement la préférence comme méthode exacte de dosage intégral de l'azote dans les combustibles solides. Il est bien évident que, pour la détermination de l'azote total, l'opération s'effectuera de façon continue, sans fractionnement.

Le temps approximativement nécessaire pour une détermination se répartit comme suit :

1. Purge de l'appareil par le gaz carbonique et chauffage simultané jusqu'à 800° du tube à combustion, sauf de la zone recevant la nacelle avec la prise d'essai.....	1 heure
2. Pyrogénéation, jusqu'au rouge uniforme et complet du tube	1 heure
3. Chauffe du chlorate en fusion, jusqu'au début d'incandescence du coke	0 h. 10
4. Combustion du coke	0 h. 45
5. Balayage de l'azote resté dans le tube	0 h. 15
Total.....	3 h. 10

Cette durée est augmentée d'une demi-heure lorsqu'on veut recueillir séparément les deux fractions correspondant aux ma-

tières volatiles et au coke; par contre, l'analyse d'un coke n'exigera que deux heures et demie environ.

**Comparaison des résultats obtenus
par le procédé Kjeldahl
et par la deuxième variante de la méthode de Dumas.**

Nous comparerons maintenant dans le tableau IV les déterminations obtenues respectivement par la technique de KJELDAHL, telle que nous l'avons décrite, et par la méthode de DUMAS modifiée, que nous préconisons.

TABLEAU IV.
TENEUR DES COMBUSTIBLES EN AZOTE

Echantillon	Par le procédé Kjeldahl %	Par combustion 2 ^e technique %
II	1,24	1,24
III	1,48	1,50
IV	1,18	1,20
V	1,29	1,30
VI	2,26	2,29
VIII	1,25	1,28
IX	1,06	1,13
X	0,18	0,36

L'examen de ce tableau établit qu'il y a concordance entre les deux séries de résultats, exception faite pour les échantillons IX et X, très carbonés. Pour les houilles et les lignites étudiés, les deux méthodes s'avèrent donc équivalentes. Les observations des auteurs qui ont conclu à l'exactitude du procédé de KJELDAHL se trouvent ainsi partiellement confirmées.

Il s'ensuit également que si ce procédé peut fournir des indications suffisantes dans la pratique courante, la méthode de combustion, sous une forme appropriée, apparaît comme la seule susceptible de conduire toujours à des résultats rigoureux pour le dosage de l'azote dans les combustibles solides.

CHAPITRE III

Analyses immédiate et élémentaire.

Le prélèvement des différents combustibles roumains a été assuré par les mines qui ont mis à notre disposition des échantillons pesant 2 kgr. environ. Sur chacun d'eux, nous avons effectué, par la méthode des secteurs, une prise d'essai moyenne de 200 gr., qui a été broyée de façon que tous les grains traversent le tamis 20 (20 mailles au pouce linéaire) ; à partir de celle-ci, on a préparé des fractions moyennes passant au tamis 60 et au tamis 120, utilisées respectivement pour les déterminations analytiques et pour les essais chimiques.

Nous décrirons brièvement ci-après les techniques d'analyse suivies.

Humidité. — Une prise d'essai de 2 à 4 gr. est maintenue à l'étuve à 100-105° jusqu'à poids sensiblement constant. La perte de poids obtenue est considérée comme représentant la teneur en eau hygroscopique.

Ce procédé a été adopté le plus généralement dans le cas des combustibles susceptibles de libérer des goudrons par chauffage à une température plus élevée. Cependant, lorsque le combustible l'a permis, en particulier pour l'échantillon X, nous avons également déterminé, à l'aide de la méthode préconisée par le Professeur LEBEAU (40), l'eau totale qui se compose de l'humidité hygroscopique et de l'eau d'hydratation. A cet effet, un poids de charbon de l'ordre de 3 gr. est chauffé pendant quatre heures à 400° dans un tube traversé par un courant lent d'azote exempt d'oxygène et rigoureusement sec. L'eau totale ainsi

(40) P. LEBEAU, *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, t. 8, p. 11, 1933.

dégagée est retenue dans un absorbeur à ponce sulfurique, et le gaz carbonique accompagné d'autres produits acides volatils par la potasse.

Cendres. — Les cendres ont été obtenues en calcinant au bec Méker, et jusqu'à poids constant, une quantité de charbon voisine de 3 gr. dans un creuset de porcelaine.

Matières volatiles. — La teneur en matières volatiles a été obtenue au moyen du procédé recommandé par le Professeur LEBEAU (41). Cette technique a en effet l'avantage de réduire au minimum les risques d'oxydation de la matière carbonisable.

Une prise d'essai de 5 gr., de granulation < 20 , est placée dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle. On introduit le tout dans une cazette en terre réfractaire, qui est remplie de charbon de bois grossièrement divisé, de façon à rester toujours en atmosphère réductrice. La cazette est ensuite recouverte d'une plaque de terre réfractaire, et lutée. Elle est alors portée dans un four à moufle, dont la température est élevée progressivement, puis maintenue à 950° pendant trois heures.

La perte de poids trouvée finalement (P) équivalant au départ des matières volatiles proprement dites (M) et à celui de l'humidité (H) du charbon, la teneur réelle en matières volatiles est donnée par la relation : $M = P - H$.

Coke. — La proportion de coke est déduite de l'opération précédente ; elle correspond au poids du résidu contenu dans le creuset. Le coke obtenu était aggloméré seulement dans le cas des échantillons VI, VII et VIII. Pour obtenir le pourcentage de la substance désignée sous le nom de coke pur ou « carbone fixe », il suffit de déduire la teneur en cendres de celle trouvée ci-dessus pour le coke.

Carbone et Hydrogène. — Ces deux éléments sont dosés simultanément par la méthode de combustion organique en tube ouvert, sous courant lent d'oxygène, telle qu'elle est décrite par LEBEAU et LOISY (42). Les charbons fossiles renfermant du

(41) P. LEBEAU, *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, t. 4, p. 19, 1929.

(42) LEBEAU et LOISY, *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, t. 4, p. 966, 1929.

soufre, il y a lieu de fixer l'anhydride sulfureux résulté de sa combustion par une colonne de 10 cm. de chromate de plomb, placée à l'extrémité du tube à combustion située vers la sortie des gaz. L'analyse étant effectuée sur le charbon brut, la teneur en hydrogène chimiquement combiné est calculée d'après le poids d'eau trouvé, déduction faite de l'humidité de l'échantillon.

Soufre. — Le soufre est dosé par la méthode d'ESCHKA (43). A cet effet, on mélange intimement, dans un creuset en platine, 1 gr. à 1 gr. 5 du combustible avec 3 parties de la mixture d'Eschka, constituée par deux parties de magnésie et une partie de carbonate de sodium anhydre, puis on recouvre par une partie de cette même mixture. On introduit le creuset dans un moufle qui est chauffé très progressivement au rouge, jusqu'à ce que la masse, de grise qu'elle était, soit devenue parfaitement blanche. On achève ensuite la transformation en sulfates au moyen d'eau de brome, et, après insolubilisation de la silice, on précipite dans la liqueur le soufre à l'état de sulfate de baryum, qui est pesé.

Azote. — La teneur en azote a été déterminée par la modification de la méthode de DUMAS finalement adoptée, que nous avons décrite dans le chapitre précédent.

Oxygène. — La différence entre 100 et la somme des pourcentages trouvés pour les éléments C, H et N, a été considérée comme de l'oxygène. Il est évident que cette estimation est quelque peu incorrecte, car on ne tient pas compte des petites quantités d'autres éléments, soufre en particulier, qui font partie de la structure organique des combustibles fossiles.

Nous avons rassemblé, dans les deux tableaux suivants, les résultats moyens obtenus, rapportés dans le premier, à 100 gr. de charbon brut, et, dans l'autre, à 100 gr. de charbon pur (c'est-à-dire charbon, déduction faite des cendres et de l'humidité). Les échantillons ont été rangés d'après leur teneur croissante en carbone, évaluée sur le charbon supposé exempt d'eau et de cendres ; c'est d'ailleurs ce classement qui, identique à celui donné dans l'introduction, sera conservé dans la suite de notre travail.

(43) ESCHKA, *Z. anal. Chem.*, t. 13, p. 344, 1874.

TABLEAU V.

COMPOSITIONS EXPRIMÉES POUR 100 GR. DE CHARBON BRUT

Echantillon	Combustion			Cendres	Humi- dité	Matières volatiles	Coke	S	N	Charbon pur
	C	Eau dosée	H							
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
I	53,61	48,16	4,04	6,55	11,80	47,25	40,95	1,09	1,38	81,25
II	51,81	51,43	4,00	6,23	15,45	46,80	37,75	0,66	1,24	78,32
III	58,18	48,35	4,14	8,88	11,10	36,67	52,23	1,24	1,48	80,02
IV	63,34	47,73	4,11	5,82	10,70	35,50	53,80	0,49	1,20	83,48
V	67,05	48,16	4,70	6,45	5,91	37,00	57,07	1,71	1,30	87,64
VI	74,00	50,22	5,33	6,30	2,26	40,44	57,30	1,60	2,29	91,44
VII	81,40	46,17	4,89	2,04	2,10	33,50	64,40	0,53	1,02	95,86
VIII	83,63	46,00	4,93	1,52	1,57	29,76	68,67	0,89	1,28	96,91
IX	80,86	30,98	3,37	10,32	0,64	11,26	88,10	0,63	1,13	89,04
X	90,05	14,04	0,93	1,36	5,16*	5,05	89,79	0,18	0,36	93,48

TABLEAU VI.

COMPOSITIONS EXPRIMÉES POUR 100 GR. DE CHARBON PUR

(charbon, humidité et cendres déduites)

Echantillon	C	H	N	O	Matières volatiles	Carbone fixe
	%	%	%	%	%	%
I	65,98	4,97	1,70	27,35	58,15	41,85
II	66,20	5,10	1,58	27,12	59,75	40,25
III	72,72	5,17	1,85	20,26	45,83	54,18
IV	75,85	4,92	1,41	17,82	42,52	57,48
V	76,50	5,36	1,48	16,66	42,25	57,75
VI	80,92	5,82	2,50	10,76	44,22	55,78
VII	84,90	5,10	1,06	8,94	34,95	65,05
VIII	86,30	5,10	1,32	7,28	30,70	69,30
IX	90,81	3,79	1,27	4,13	12,64	87,36
X	96,33	0,99	0,38	2,30	5,40	94,60

(*) Humidité totale (à 400°) : 5,65 %, d'où eau d'hydratation : 0,49 %.

L'examen de ces tableaux met en évidence que si, dans l'ordre adopté, la teneur en carbone des charbons va en croissant régulièrement du premier au dernier, inversement celle en oxygène s'abaisse d'une façon comparable.

Nos résultats analytiques sont en général voisins de ceux qui sont donnés dans les mémoires de DANAILA (44), DANAILA et BLUM (45), CHRISTESCU et collaborateurs (46, 47), ainsi que dans les publications de l'Institut géologique de Roumanie (48, 49). Toutefois, en ce qui concerne le pourcentage des cendres trouvé pour l'échantillon X, ce dernier est de beaucoup inférieur à celui indiqué par CHRISTESCU et STAVRAT (47) ; par contre, il est en accord avec la détermination de SALIGNY (50).

La similitude des résultats analytiques obtenus par nos soins ou par divers auteurs sur ces différents charbons nous permet d'affirmer que les échantillons étudiés représentent bien un prélèvement moyen, caractéristique des propriétés de l'ensemble de la mine productrice. Elle apporte en outre une garantie pour la suite des travaux, particulièrement à l'étude de leur pyrogénéation.

(44) DANAILA, *Ann. Inst. géol. Roum.*, t. 6, p. 161, 1912.

(45) DANAILA et BLUM, *Bull. chim. pure et appl.*, t. 28, p. 35, 1926.

(46) CHRISTESCU et SANDOR, *Bull. scient. Ec. Polyt. Timisoara*, 1929 (lignites).

(47) CHRISTESCU et STAVRAT, *Bull. scient. Ec. Polyt. Timisoara*, t. 4, fasc. 3-4, 1932 (houilles).

(48) O. PROTESCU, *Inst. géol. Roum.*, t. 3, fasc. 8, 1932.

(49) « Analyse de carbuni ». *Inst. géol. Roum.*, t. 13, fasc. 6, 1929.

(50) A. SALIGNY, d'après *Inst. Nat. Roum. pour l'étude des sources d'énergie*, n° 26, rapports, 1930.

CHAPITRE IV

Action des solvants et des réactifs chimiques.

A. — Action des dissolvants.

On sait que les combustibles fossiles renferment des matières résinoïdes, extractibles à l'aide de dissolvants appropriés, et qu'on désigne sous le nom de bitumes. Ces bitumes peuvent être scindés par d'autres dissolvants organiques en deux groupes de produits : les résines, solubles dans l'alcool-et l'éther, et les cires, difficilement solubles.

L'extraction de ces substances a été effectuée au Kumagava par le mélange alcool-benzène sur des prises d'essais de 20 gr. jusqu'à ce que le liquide s'écoule incolore. Le temps nécessité par une telle opération a été de 20 à 35 heures. La solution obtenue a été alors versée dans un cristalliseur, et évaporée lentement à sec au bain-marie. Le résidu a été pesé après séjour jusqu'à poids constant sur l'acide sulfurique.

On a pu constater la fluorescence des liquides d'extraction pour les échantillons VII et IX ; dans le cas du n° VI, la fluorescence observée au début de l'opération n'était plus visible dans la liqueur finale.

Les bitumes isolés ont un aspect résineux noir brillant, à odeur faible empyreumatique, se ramollissant à la température de l'eau bouillante. Traités à froid par l'éther, ils ont été scindés en résine soluble rouge brun, et en cire insoluble, amorphe, pulvérulente, de couleur brun foncé. Les proportions respectives de ces substances, extraites des charbons bruts, sont données dans le tableau suivant :

Echantillons	II	III	IV	V	VI	VII	IX	X
Bitume % dans le char- bon.....	3,25	3,57	3,62	4,74	7,20	1,70	0,06	0,03
Cire % dans le bitume...	57,7	42,5	39,2	25,3	39,1	30,0	—	—

B. — Action des réactifs.

De même que l'action dissolvante des liquides organiques, l'influence exercée par certains agents chimiques sur les variétés de charbons a été également utilisée pour l'étude de leurs propriétés. Nous examinerons successivement dans le cas qui nous intéresse la façon de se comporter des réactifs suivants : acide sulfurique à 66° Bé, mélange sulfonitrique, acide azotique à différentes concentrations, lessive de potasse.

Les échantillons de charbons mis en œuvre sont de granulation < 120.

Acide sulfurique à 66° Bé.

Le dégagement d'anhydride sulfureux par action de l'acide sulfurique concentré sur les combustibles fossiles, à la température ordinaire, a conduit LEBEAU et GUÉRIN (51) à établir une méthode d'évaluation quantitative du phénomène. Le principe de cette dernière consiste dans la détermination du temps nécessaire pour obtenir la décoloration d'un volume déterminé d'une solution iodo-iodurée de faible concentration sous l'influence de l'anhydride sulfureux, formé ainsi qu'il est dit plus haut, et entraîné par un courant d'azote (ou d'hydrogène) à débit constant.

L'appareil utilisé dans nos essais est identique à celui préconisé par ces auteurs, mais le mode opératoire a été modifié légèrement en ce qui concerne les proportions des réactifs mis en œuvre, afin de pouvoir l'appliquer à l'ensemble des combustibles étudiés.

Dans un tube à essais de 20 mm. de diamètre, on verse 10 cm³ d'acide sulfurique (D = 1,84) dans lesquels on fait tomber, en

(51) LEBEAU et GUÉRIN, *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, t. 8, p. 105, 1933.

agitant, 0 gr. 5 du charbon. Ce tube porte une tubulure latérale recourbée, qui aboutit dans un récipient contenant 20 cm³ d'une liqueur d'iode millinormale additionnée de 10 gr. d'iodure de potassium par litre. Le gaz sulfureux dégagé est alors entraîné par un courant d'azote sec dont le débit horaire est de 1 l. 5. La température étant maintenue constante à 20°, on détermine le temps nécessaire pour obtenir la décoloration totale.

Les temps moyens trouvés pour les combustibles examinés sont donnés ci-après :

Echantillons	Minutes
I, II	>45
III	>40
IV	29
V	28
VI	16
VII, VIII	17
IX	13
X	>90

Pour les charbons I, II et III, les essais n'ont pu être poursuivis au delà des durées indiquées, en raison de la formation de mousses considérables qui, malgré les précautions prises, ont fini par remplir complètement l'appareil. Il nous est toutefois possible d'affirmer qu'à ce moment la presque totalité de l'iode était transformée en acide iodhydrique. Nous ajouterons que cette production de mousses décroît considérablement depuis le premier échantillon jusqu'au dernier qui, par ailleurs, n'a provoqué aucune décoloration de la liqueur iodée après une durée d'une heure et demie.

Il est intéressant en outre de signaler la différence très marquée que cet essai fait apparaître entre les charbons IX et X dont, cependant, les compositions sont très voisines.

Il semble bien que la réduction facile de l'acide sulfurique, avec libération d'anhydride sulfureux soit due à des substances hydrogénées facilement carbonisables qui existent dans les houilles et anthracites en quantité beaucoup plus abondante que dans ce groupe spécial d'anthracites dont fait partie l'échantillon X, comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce travail.

Quant aux lignites représentés par les échantillons I à III,

ils n'ont qu'un faible pouvoir réducteur vis-à-vis de l'acide sulfurique, ce dernier produisant vraisemblablement dans ce cas une sulfonation des matières organiques plutôt qu'une carbonisation.

Mélange sulfonitrique.

DONATH et BRAUNLICH (52) ont utilisé ce réactif, constitué par des volumes égaux d'acide azotique ($D = 1,40$) et d'acide sulfurique ($D = 1,84$), comme moyen de différenciation des combustibles fossiles. Quand on ajoute dans ce mélange, en agitant avec un thermomètre, une certaine quantité de charbon, et qu'on porte ensuite le tout à 35° pendant dix minutes, on observe une réaction très vive avec les lignites, modérée avec les houilles, et sensiblement nulle avec les cokes.

Le liquide dilué est séparé du dépôt, qui est lavé, puis desséché. Ce dernier est divisé en deux parties, dont l'une est traitée par la lessive de soude, et l'autre par l'acétone. L'intensité des colorations ainsi obtenues peut servir à différencier, dans certains cas, ces variétés de combustibles.

Les essais ont été effectués avec 0 gr. 2 de produit et sur 5 cm^3 de mélange sulfonitrique, en suivant le mode opératoire adopté par LEBEAU et GUÉRIN (51).

Les liqueurs sodiques et acétoniques sont incolores pour l'échantillon X, respectivement très légèrement brunâtres ou jaunes pour l'échantillon IX, et soit brunes, soit rouge-brun pour tous les autres.

Cet essai nous permet donc de différencier nettement les combustibles IX et X qui déjà apparaissent comme très évolués.

Acide azotique ($D = 1,48$).

Dans l'emploi de ce réactif, nous avons opéré, soit à froid, soit à chaud, dans des conditions identiques à celles décrites par LEBEAU et GUÉRIN.

a) *A froid*. — Un poids de 0 gr. 1 du combustible est mis en contact pendant vingt-quatre heures avec 10 cm^3 d'acide, dans une fiole conique. L'aspect du liquide acide est alors examiné.

(52) DONATH et BRAUNLICH, *Chem. Zeit.*, t. 37, p. 373, 1912.

Il a été remarqué que seul le charbon X était inattaqué, l'acide surnageant ne présentant qu'une légère teinte verdâtre, contrairement aux autres qui ont donné naissance à des liquides rouges dont l'intensité va en diminuant du n° I au n° IX.

b) *A chaud*. — On maintient pendant vingt-quatre heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant 0 gr. 3 du combustible avec 20 cm³ d'acide.

Les échantillons examinés ont été presque entièrement dissous, à l'exception du n° X. Les liqueurs azotiques sont fortement colorées en brun ; après dilution à 100 cm³ par addition d'eau, il y a eu formation d'un précipité brun : très faible pour les n°s I, II, III, IV et X, assez important pour les n°s VI, VII et VIII, et considérable pour le n° IX. Les solutions surnageantes ont une couleur jaune dans le cas des n°s II, III, orange pour les n°s IV, V et VI, et rouge pour les n°s VII, VIII, IX et X. L'intensité de l'attaque est d'autant plus élevée que les combustibles sont moins carbonés.

Acide azotique à 1/10 et lessive de potasse à 5,6 %

H. BODE (53), dans un travail relatif à la différenciation des lignites et des houilles, a montré que l'emploi de l'acide azotique à 1/10 et de la potasse à 5,6 %, déjà proposé par DONATH (54) et par GOTHAN (55), était susceptible, dans des conditions qu'il a précisées, de conduire à des indications utiles. A la suite d'une étude critique documentée, il conclut qu'on peut classer les charbons, dans l'une ou l'autre de ces deux catégories, d'après l'existence d'au moins deux des critères mentionnés ci-après :

Essai	Coloration observée	
	Lignite	Houille
Trait sur porcelaine .	Brune, rarement noire	Noire, rarement brune
NO ³ H 1/10	Jaune à rouge-brun	Incolore
KOH 5,6 %	Très foncée	id.

(53) H. BODE, *Braunkohle*, t. 29, p. 982, 1930.

(54) E. DONATH, *Unterscheidung, Einteilung u. Charakt. d. Mineralk. Halle*, 1924.

(55) GOTHAN, PIETSCH et PETRASCHKE, *Braunkohle*, t. 26, p. 669, 1927.

L'essai à l'acide azotique à 1/10, préconisé d'abord par DONATH, serait, d'après cet auteur, spécifique des lignites, en raison du fait qu'il caractériserait la présence de la lignine ou de ses dérivés de fossilisation dont l'existence dans ces sortes de combustibles est constante, à la différence des houilles. La deuxième réaction, qui a pour objet la recherche des acides humiques correspond à la conception selon laquelle les lignites sont partiellement constitués par de tels acides, solubles dans les alcalis dilués, tandis que les matières humiques des houilles sont insolubles dans les mêmes conditions.

Le mode opératoire adopté pour ces essais a été le suivant :

a) *Essai à l'acide azotique à 1/10.* — Deux grammes du charbon sont chauffés au bain-marie avec 20 cm³ d'acide azotique au dixième (1. p d'acide D = 1,40 avec 9 p. d'eau) pendant trente minutes. On filtre et on observe si le liquide est coloré ou non.

b) *Essai à la potasse à 5,6 %.* — Deux grammes du combustible sont maintenus au bain-marie avec 40 cm³ de potasse normale pendant trente minutes. Le tout est jeté sur filtre, et la liqueur obtenue examinée. Dans le cas des lignites, celle-ci a une coloration brune et, traitée par l'acide chlorhydrique, elle abandonne un précipité d'acide humique ; pour les houilles, elle est incolore ou à peine teintée, et l'acidification ne provoque au plus qu'un très faible dépôt.

L'ensemble des résultats obtenus par l'application de ces réactions aux échantillons étudiés est donné dans le tableau ci-dessous :

Echantillons	Trait sur porcelaine	Coloration par NO ³ H à 1/10	Coloration par KOH N	Par acidification de la solution potassique
I, II	Brun clair	Orange	Brune, très foncée	Précipité
III	Brun	Jaune	id.	id.
IV	id.	Jaune pâle	id.	id.
V	id.	Jaune clair	Brune	id.
VI	Brun foncé	Incolore	Incolore	Rien
VII, VIII, IX, X . .	Noir	id.	id.	id.

En adoptant les critères préconisés par BODE, on est amené

à conclure que les échantillons I à V se trouvent caractérisés comme lignites, et les autres comme houilles.

Dans le chapitre final de notre travail, nous rapprocherons ces indications des renseignements que nous fournit l'étude de la pyrogénéation de ces combustibles par la méthode de fractionnement thermique du Professeur LEBEAU.

CHAPITRE V

Examen microscopique.

L'examen de la structure microscopique des charbons roumains, qui fait l'objet du présent chapitre, a été effectué par le procédé d'observation métallographique des surfaces polies en lumière réfléchie verticale.

Cette méthode d'investigation a déjà été appliquée aux combustibles solides après simple polissage, sans intervention des réactifs, notamment par DUPARQUE (56), et depuis par LEBEAU et MORETTE (57).

Nous avons suivi une technique analogue et, dans certains cas, nous avons, ainsi que l'ont préconisé ces deux derniers auteurs, effectué l'observation des préparations après les avoir soumises à l'action de la chaleur dans le vide de la trompe à mercure. Ce traitement thermique permet de suivre les modifications qui sont susceptibles de se produire dans ces conditions de chauffe, en particulier dans le cas des échantillons dont l'aspect apparaît à froid comme homogène.

La préparation des surfaces polies comporte la suite des manipulations ci-après, qui doivent être soigneusement exécutées :

- taille grossière des fragments de charbon au moyen d'une meule ;
- dégrossissage à sec sur du papier émeri de finesse de grains croissante ;

(56) A. DUPARQUE, Trente-trois notes publiées dans *Ann. Soc. géol. du Nord*, t. 49 à 57, 1924 à 1933.

(57) P. LEBEAU et A. MORETTE, *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, t. 9, p. 603, 1934.

- polissage sur disque de feutre animé d'un mouvement de rotation rapide (2.800 t/min.), et mouillé continuellement par un jet d'eau contenant en suspension de l'alumine (3 heures) (*) ;
- finissage sur disque de drap de laine (drap de billard) avec l'alumine plus fine (12 h. et 24 h.).

Cette dernière partie est délicate et laborieuse, si l'on veut obtenir une surface exempte de raies de polissage.

Les structures qui nous ont paru les plus caractéristiques ont été soumises à la microphotographie au banc métallographique Le Chatelier, sous un grossissement de 85 diamètres.

Nous décrirons ci-dessous les résultats de nos observations, en les faisant précéder d'un bref rappel de l'aspect macroscopique.

I et II. *SCHITUL GOLESTI*. — Echantillons brunâtres, ternes, de texture schisteuse.

L'obtention des surfaces polies a été malaisée, le combustible se désagrégeant facilement. L'examen microscopique révèle une masse très hétérogène, comportant quelques cavités et apparaissant comme constituée par un agglomérat de fins débris, la plupart de forme indéterminée (fig. a), même sous des grossissements plus forts ; dans quelques points, on a pu constater en outre la présence de vestiges de parenchymes.

III. *COMANESTI*. — Les morceaux sont formés en majeure partie par une masse compacte, noire et luisante, à cassure conchoïdale, au sein de laquelle on observe par endroits des lits d'un charbon terne.

La substance brillante est facile à polir ; on y trouve presque uniquement des plages d'apparence homogène, mais dans lesquelles se laisse cependant deviner une structure cellulaire assez fine, indiquant la présence de tissus végétaux fossilisés. Toutefois, il est remarquable que, pour une élévation de température allant jusqu'à 1.000°, la surface ne s'est pas sensiblement défor-

(*) L'alumine utilisée est obtenue en portions plus ou moins fines par les procédés habituels de lévigation, les durées de dépôt correspondant à des degrés de finesse différents.

mée, comme cela s'observe sur les plages de même aspect des anthracites vrais ; la structure cellulaire s'est nettement affirmée (fig. *b*). De nombreuses craquelures, la plupart peu profondes apparaissent avant 300°. Les lits de charbon mat possèdent, par contre, une constitution rappelant dans une certaine mesure celle des échantillons I et II.

IV. *CODLEA*. — Fragments noirs, mats et compacts, rarement stratifiés.

L'examen microscopique montre des zones homogènes limitées par des régions encombrées de débris morphologiquement mal définis, mais contenant souvent des formes sphéroïdales qui semblent représenter des cellules à parois épaissies.

V. *LONEA*. — Echantillon où l'on remarque la coexistence de substances noires brillante et terne intimement mêlées.

La structure microscopique est assez semblable à celle du charbon précédent ; nous y avons remarqué en outre des cristaux de matière minérale (vraisemblablement de pyrite). Par chauffage dans le vide jusqu'à 1.000°, à l'inverse de ce qui s'observe pour le n° III, la surface, qui était homogène à froid, se trouve totalement modifiée, et présente alors une hétérogénéité complète. Parmi la multitude de débris apparus, il a été remarqué, sous un plus fort grossissement (290 diam.), la présence de grains sphériques rappelant l'aspect de microspores.

VI. *LUPENI*. — Combustible de couleur noire, plus ou moins brillant.

Sous le microscope, la masse est souvent hétérogène et montre des fragments de formes indéterminées ; on y constate cependant des zones homogènes brillantes, avec empreintes cellulaires et cristaux. Quelques morceaux de ce charbon, d'une couleur grise, ont une teneur très élevée en cendres (57,4 %), et possèdent un aspect microscopique très particulier, la matière minérale s'y trouvant sous forme d'inclusions à contours arrondis, intimement cimentées dans la masse charbonneuse.

VII et VIII. *ANINA*. — Morceaux noirs, à cassures respectivement ocellées et fusiformes.

L'échantillon VII est constitué par une matière fondamentale facile à polir, homogène, qui possède les caractères habituels des

vitraïns de houilles, tels qu'ils ont été décrits par M. C. STOPES (58) en particulier. On y trouve aussi de nombreuses inclusions de fusain caractéristiques.

Dans l'échantillon VIII, qui a une structure analogue, nous avons pu constater parfois, à côté du fusain, des vestiges de tissus présentant, dans une certaine mesure, l'aspect de durain et de clarain.

IX. *BALA NOUA*. — Le constituant principal, macroscopiquement mat et homogène, renferme quelquefois des zones brillantes et des lits de fusain.

Au point de vue microscopique, ce charbon est formé en majeure partie par une masse sillonnée de fentes de retrait, renfermant de nombreux débris végétaux, dont l'aspect est difficile à préciser car ils semblent être en voie de digestion et de disparition dans la substance fondamentale. Dans certains cas, les failles larges sont remplies de matière minérale grise (fig. c).

Par chauffage dans le vide, les éléments figurés apparaissent plus nettement dès 400°, et se révèlent progressivement lorsqu'on atteint des températures plus élevées. A 700°, la surface polie commence à se boursoufler légèrement, tandis que les failles s'entr'ouvrent en provoquant la désagrégation du fragment, et que la substance minérale reste intacte. On voit alors certaines zones se différencier par leur homogénéité des parties constituées par les vestiges de tissus (fig. d) difficilement observables avant ce traitement thermique.

X. *SCHELA*. — Combustible noir, stratifié, dur, à éclat métallique.

Sa structure microscopique diffère beaucoup de celle des précédents ; on est en présence d'une masse fondamentale compacte, se laissant polir avec une grande facilité, et dont l'aspect rappelle le vitrain des houilles, mais de fossilisation plus avancée. Cette substance est dépourvue d'éléments figurés et d'inclusions minérales. Elle est d'une grande homogénéité, et possède un fort pouvoir réfléchissant ; cependant, elle présente par endroits des fentes de retrait rectilignes (fig. e). On constate en outre qu'elle

(58) M. C. STOPES, *Proc. Roy. Soc.*, t. 90 (B), p. 470, 1919.

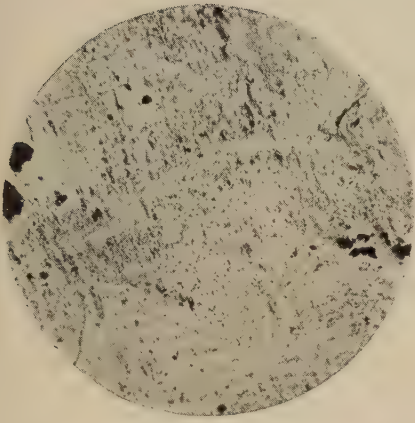


Fig. a

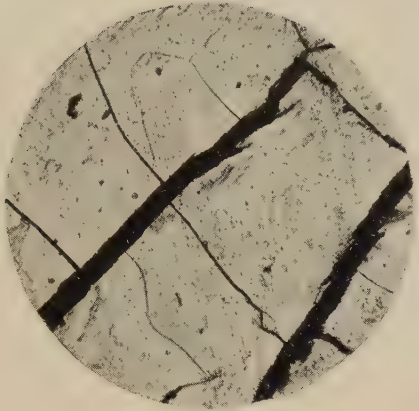


Fig. b

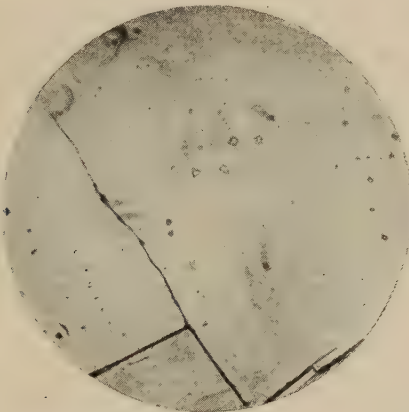
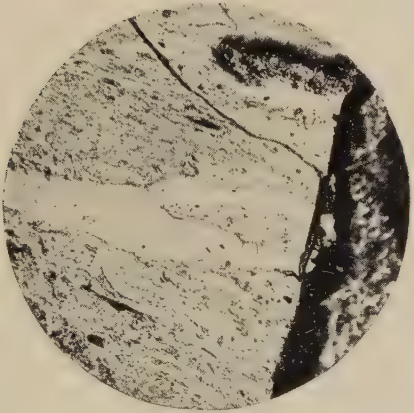
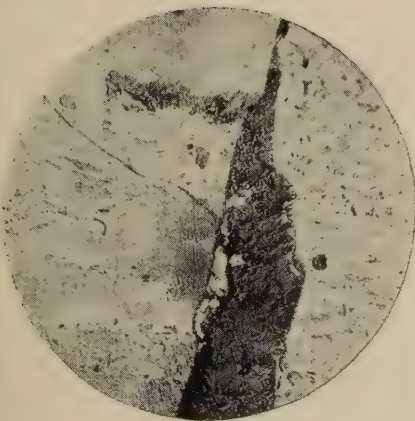


Fig. c

Fig. e

Fig. d



ne subit aucune changement visible lorsqu'on la soumet dans le vide à une température de 1.000°. C'est là un des caractères spécifiques du groupe de combustibles désignés par le Professeur LEBEAU sous le nom de « Peranthracites ». Nous apporterons dans la deuxième partie de notre travail d'autres preuves permettant de classer ce charbon dans cette catégorie.

DEUXIÈME PARTIE

**FRACTIONNEMENT THERMIQUE
DES PRODUITS GAZEUX
DE LA PYROGÉNATION DE QUELQUES
COMBUSTIBLES FOSSILES ROUMAINS**

CHAPITRE I

Exposé de la méthode de pyrogénéation fractionnée.

La nature des gaz susceptibles de se former lors de la carbonisation des charbons fossiles roumains a fait l'objet d'un petit nombre de recherches, effectuées notamment par DUMITRIU (59), DANAILA et BLUM (45), DOLCH et GIESELER (60), dans des conditions fort différentes de celles que nous avons suivies.

Nous avons consacré cette deuxième partie de notre travail à l'étude des produits gazeux qui prennent naissance dans une pyrogénéation, lorsqu'on régularise en quelque sorte le phénomène de carbonisation, en opérant dans des limites et des conditions de température convenablement choisies, ainsi que l'a établi le Professeur LEBEAU dans ses importantes recherches sur les combustibles fossiles et les substances carbonisables. La technique imaginée et mise au point par ce savant a été désignée par lui sous le nom de « Fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénéation ». Elle a été déjà exposée dans de nombreuses publications et se trouve résumée en particulier

(59) V. DUMITRIU, *Ann. Inst. géol. Roum.*, t. 3, p. 546, 1909.

(60) DOLCH et GIESELER, *Z. oberschles. Berg. et Hüttenm. Ver.*, t. 67, p. 2, 1928.

dans la conférence faite à l'occasion de la séance d'ouverture du VII^e Congrès de Chimie industrielle, en 1927 (2, 61).

PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

La pyrogénéation des matières carbonisables en général, et des combustibles fossiles en particulier, effectuée à l'abri de l'air et à une température suffisante, conduit à une décomposition avec production de substances volatiles : eau, goudrons et gaz, et d'un résidu de coke.

Le mécanisme de cette dégradation est très complexe, et il est impossible de le suivre par l'examen des liquides condensés lorsqu'on opère sur une petite quantité de matière. Au contraire, l'analyse des mélanges gazeux recueillis peut être réalisée aisément à l'heure actuelle, et les résultats se prêtent à des constatations intéressantes lorsque la carbonisation est effectuée méthodiquement.

Le Professeur LEBEAU a montré que le chauffage sous vide de 0 gr. 50 à 1 gr. de matière carbonisable, successivement à des températures croissant d'heure en heure, par paliers de 100° jusqu'à 1.000°, conduit pour chaque stade à la formation de fractions gazeuses, de volume et de composition définis.

Les résultats obtenus peuvent être représentés par des graphiques qui donnent les volumes gazeux totaux et ceux des constituants principaux en fonction des températures des paliers. Les courbes tracées, qu'il est possible de reproduire avec une grande exactitude, sont l'expression du dégagement gazeux en fonction de la température de pyrogénéation, et caractérisent d'une façon générale les types de produits examinés.

A titre indicatif, on détermine, en fin d'opération, les poids de goudrons et de coke formés.

Ce procédé d'investigation a été appliqué par le Professeur LEBEAU et ses collaborateurs à un nombre considérable d'échantillons appartenant aux diverses catégories de combustibles

(61) P. LEBEAU, *C. R.*, t. 178, p. 391 (houilles), p. 2101 (lignites), 1924 ; t. 197, p. 1234 (peranthracites et anthracites vrais), 1933.

fossiles, et a conduit à des résultats des plus importants concernant leur utilisation et leur classification rationnelles.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'appareil (fig. 2) que nous avons utilisé, tel qu'il est préconisé par le Professeur LEBEAU, se compose d'un tube de quartz transparent, fermé à un bout et d'une forme spéciale, qui joue le rôle de cornue de pyrogénéation. Celui-ci est réuni à un condenseur, plongeant dans un mélange réfrigérant à -80° , qui, à son

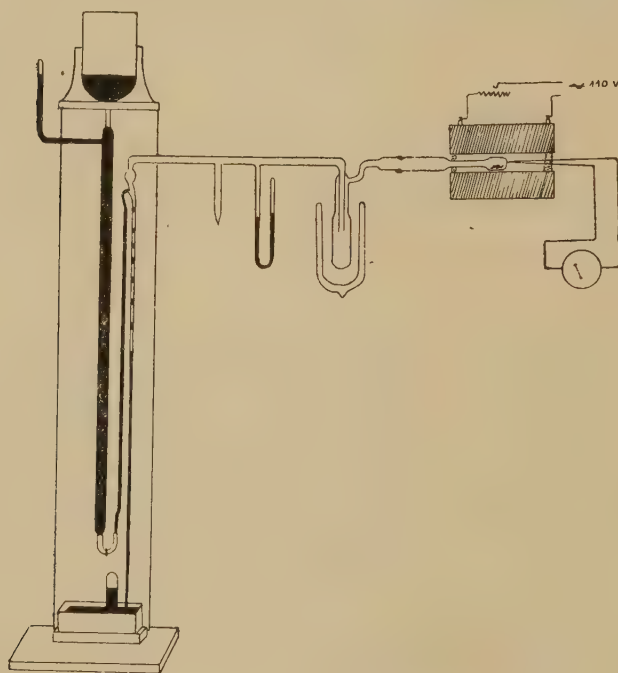


FIG. 2.

Appareil pour l'étude de la pyrogénéation fractionnée.

tour, est en communication avec une trompe à mercure permettant de faire le vide et d'extraire les gaz.

Le chauffage s'effectue à l'aide d'un four électrique à résistance.

Nous décrirons brièvement chacune de ces parties :

a) Le *tube de quartz*, conforme au modèle préconisé par le Professeur LEBEAU, est construit spécialement pour permettre l'écoulement des goudrons formés pendant l'opération, et éviter ainsi leur pyrogénéation partielle, qui pourrait fausser les déterminations. Il est constitué par un tube médian se terminant à l'une des extrémités par une ampoule soufflée, dont l'axe est légèrement incliné vers le bas sur celui du tube. La partie opposée s'élargit, puis se rétrécit, pour laisser une ouverture qui aboutit au condenseur.

b) Le *four*, d'une longueur de 21 cm., est construit au laboratoire avec du ruban de nichrôme. Il doit donner une température uniforme sur $\frac{3}{5}$ ^e de sa longueur au moins. Cette homogénéité de chauffe est indispensable, le montage du four a donc une très grande importance. Un couple thermoélectrique en platine — platine rhodié, en relation avec un galvanomètre bipivot, permet d'évaluer la température avec une approximation voisine de 2°.

c) Le *condenseur* est du type le plus simple; toutefois, son tube intérieur ne plonge pas jusqu'au fond, afin d'éviter toute obturation.

d) La *trompe à mercure* est du modèle Schloësing : une pince à vis, fixée sur le tube de caoutchouc à vide qui relie le purgeur au tube de chute, permet de régler la vitesse d'écoulement du mercure, ce dernier remontant dans le réservoir à l'aide d'une trompe à eau.

La canalisation de verre réunissant le condenseur à la trompe à mercure porte un manomètre tronqué, ainsi qu'une tubulure effilée et fermée au chalumeau qui, par le bris de la pointe, permet la rentrée de l'air dans l'appareil en fin d'expérience.

MODE OPÉRATOIRE.

La prise d'essai, du poids de 1 gr. (*), est introduite dans l'ampoule du tube de quartz qui est reliée par un joint étanche

(*) Les échantillons utilisés pour la pyrogénéation sont constitués par des poudres homogènes grossières traversant le tamis 20 et restant sur le tamis 50.

en mastic de Golaz aux différentes parties de l'appareil préalablement soudées entre elles. On place alors le tube au centre du four à résistance, de telle façon que sa partie élargie en affleure l'extrémité, et en ayant soin de lui donner une légère inclinaison pour faciliter l'écoulement des goudrons lourds.

Après avoir fixé le couple contre la paroi de l'ampoule, on effectue le vide, et on refroidit le condenseur à -80° par un mélange neige carbonique-acétone. L'appareil est alors prêt à être utilisé. L'expérience durant dix heures, il y a intérêt à la préparer la veille pour être certain de l'étanchéité de l'appareil.

Le chauffage du four doit être conduit attentivement, car il conditionne en majeure partie la valeur des résultats.

Partant de la température ordinaire, on porte à 100° , en ayant soin d'obtenir cette température en quinze minutes environ, et on la maintient au total pendant une heure. On procède de même pour chaque nouveau bond de 100° , et finalement on atteint la température de 1.000° par paliers successifs de 100° en 100° .

On recueille séparément à la trompe à mercure les mélanges gazeux formés dans chaque intervalle, en veillant à ce que la vitesse d'écoulement du mercure dans le tube de chute soit toujours aussi régulière que possible, et suffisamment rapide pour assurer pendant la durée de chaque palier l'extraction totale des gaz dégagés. En fin d'expérience, on dispose de dix éprouvettes renfermant les gaz ayant pris naissance successivement à 100° , 200° , 300° , etc... jusqu'à 1.000° , qui seront alors mesurés et analysés en vue d'établir les graphiques caractéristiques d'une pyrogénéation.

Nous ferons remarquer que ces mélanges gazeux ne contiennent pas absolument la totalité des gaz produits, car à -80° se trouvent retenus les carbures d'hydrogène facilement liquéfiables et, à la faveur de l'eau condensée, une partie de l'ammoniac et de l'acide sulfhydrique.

Lorsque l'opération est terminée, on trouve dans le tube de quartz les goudrons lourds, ainsi que le coke qui est aggloméré ou non ; les quantités de ces produits sont déterminées et rapportées à 100 gr. du charbon.

Analyse des mélanges gazeux.

Les gaz résultant de la pyrogénéation des combustibles sont mesurés sur la cuve à mercure, en notant la température et la pression, de façon à effectuer les corrections désirables. En raison de la complexité de ces mélanges qui peuvent contenir de l'hydrogène, du méthane et ses homologues, de l'oxyde de carbone, des carbures éthyléniques et acétyléniques, la détermination quantitative de ces constituants a été faite en suivant la technique de LEBEAU et DAMIENS (62), spécialement conçue à cet effet.

Le principe de cette méthode est basé sur la séparation des gaz en deux fractions :

- 1^o l'une, non condensable à la température de l'air liquide, peut renfermer de l'azote, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du méthane et de l'oxygène ;
- 2^o l'autre, condensable sans tension appréciable à cette même température, peut contenir de l'anhydride carbonique, de l'éthane et ses homologues, des carbures éthyléniques et acétyléniques.

Ces deux portions sont alors analysées.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET MODE OPÉRATOIRE.

L'appareil utilisé (fig. 3) pour le fractionnement à l'air liquide est analogue à celui décrit par LEBEAU et DAMIENS. Il comporte une cloche à robinet, placée sur la cuve à mercure, et reliée, par l'intermédiaire d'un récipient à anhydride phosphorique, à deux condenseurs montés en série, puis à une trompe à mercure, l'ensemble de l'appareil étant entièrement soudé. Un manomètre tronqué permet de suivre la marche de l'opération, et une tubulure latérale sert de rentrée d'air.

Pour réaliser le fractionnement, on fait le vide complet dans l'appareil, et on refroidit les condenseurs par immersion dans

(62) LEBEAU et DAMIENS, *C. R.*, t. 156, p. 144, 325 et 557, 1913 ; *Ann. chim.* (9), t. 8, p. 221, 1917.

l'air liquide. On introduit alors dans la cloche un volume gazeux exactement mesuré (10 à 20 cm³), qui est envoyé très lentement dans l'appareil par l'intermédiaire du robinet. Lorsque la condensation est terminée, ce qui exige au moins quinze minutes, on tire à la trompe, et on recueille la fraction non condensable. On substitue alors au vase de Dewar, rempli d'air liquide, un réci-

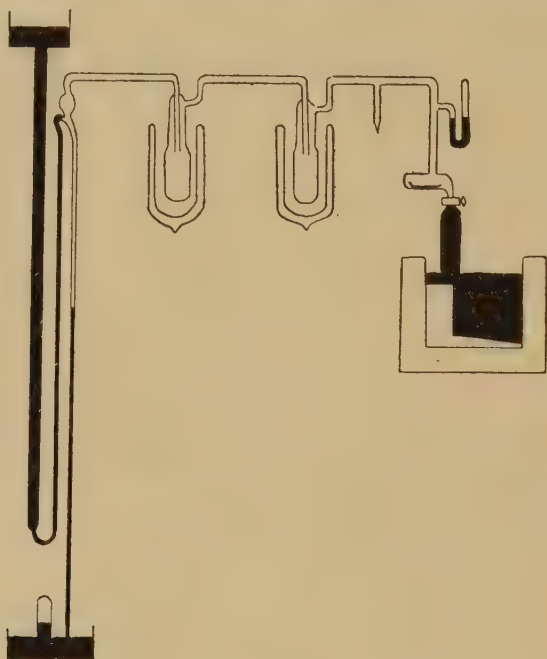


FIG. 3.

Appareil pour le fractionnement des mélanges gazeux par l'air liquide.

pient analogue contenant de l'acétone carbonique ; les gaz condensés se volatilisent et sont aspirés à leur tour.

On procède ensuite à la détermination des constituants de chacune des deux infractions, en opérant sur la cuve à mercure, à l'aide d'un matériel très simple : tubes jaugés, eudiomètre et réactifs appropriés.

1^o *Fraction non condensable dans l'air liquide.* — Après s'être assuré, par le pyrogallol en solution potassique, de l'absence d'oxygène, le mélange gazeux est traité par le réactif cuivreux

de LEBEAU et BEDEL (63). Une agitation assez prolongée (5 minutes) permet le dosage par absorption de l'oxyde de carbone. Le gaz restant alors peut contenir de l'hydrogène, du méthane et de l'azote, qui sont dosés par combustion eudiométrique en présence d'oxygène.

2° *Fraction condensable dans l'air liquide.* — Cette deuxième fraction est traitée tout d'abord par une bouillie acétique d'acétate de zinc pour l'absorption de l'acide sulfhydrique (64), puis par la potasse à 40 % qui retient le gaz carbonique, et enfin les carbures éthyléniques sont fixés par le réactif vanadique de LEBEAU et DAMIENS (65), ou à l'aide du réactif cuivreux de LEBEAU et BEDEL (63). Le résidu est formé par les carbures saturés, méthane excepté. Des essais antérieurs, effectués à l'aide du réactif iodomercurique de LEBEAU et DAMIENS (66), ont montré que la proportion des carbures acétyléniques dans les gaz de pyrogénéation des charbons était insignifiante.

Dans quelques cas, il peut arriver que les volumes gazeux disponibles soient trop faibles pour se prêter à l'analyse complète ; on fait donc figurer la portion non analysée dans la colonne « Indéterminés ».

On possède alors tous les éléments nécessaires au calcul de la composition du mélange gazeux et à la construction des graphiques de pyrogénéation fractionnée. Pour cela, il suffit de porter en abscisses les températures de 100° en 100°, et en ordonnées les volumes gazeux totaux (rapportés à l'unité de poids) re-

(63) LEBEAU et BEDEL, *C. R.*, t. 179, p. 108, 1924. Le réactif est obtenu en agitant le mélange :

Oxyde cuivreux	5 gr.
β-naphtol	10 gr.
Acide sulfurique à 65° Bé.....	100 gr.

(64) WILMET, *Thèse doct. Sciences*. Paris, 1929, p. 95.

(65) LEBEAU et DAMIENS, *Ann. chim.* (9), t. 8, p. 246, 1917. La formule est :

Anhydride vanadique	1 gr.
Acide sulfurique à 66° Bé	100 gr.

(66) LEBEAU et DAMIENS, *loc. cit.*, p. 240. Le réactif est composé de :

Iodure mercurique	25 gr.
Iodure de potassium	30 gr.
Eau.....	100 gr.

cueillis à chaque palier correspondant, et de réunir tous les points par des droites. En outre, en opérant d'une façon identique pour chacun des constituants essentiels du mélange gazeux, on obtient les courbes représentatives des dégagements de chacun d'eux. A plusieurs reprises, nous avons vérifié que ces graphiques peuvent être reproduits avec une exactitude très grande.

CHAPITRE II

Application de la méthode de pyrogénéation fractionnée aux charbons fossiles roumains.

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats que nous a permis d'obtenir l'application de la méthode de pyrogénéation fractionnée aux combustibles roumains examinés au point de vue analytique et chimique dans la première partie de notre travail.

Pour chaque échantillon, le fractionnement thermique est représenté, ainsi que nous l'avons dit plus haut, par un graphique et par un tableau qui donne l'ensemble des résultats numériques (volumes de gaz dégagés exprimés en mètres cubes, à la température et sous la pression ordinaires, par tonne de charbon brut, composition centésimale des gaz, proportions de goudrons lourds et de coke formés).

Nous mettrons en évidence, dans chacun des cas envisagés, les particularités que comporte la courbe, et ses caractéristiques, de façon à dégager de l'examen comparatif des renseignements sur la nature et la mise en valeur de ces combustibles.

Nous indiquerons en outre les analogies existant entre ces graphiques et ceux qui ont été obtenus par le Professeur LEBEAU pour des combustibles d'autres provenances ; certains de ces derniers n'ont pas encore fait l'objet de publications.

I et II. — Schitul Golesti.

Les échantillons I et II fournissant des courbes de pyrogénéation pratiquement identiques, nous donnons ci-après celle correspondant au n° II, ainsi que le tableau respectif du fractionnement des gaz. On y remarque un maximum du dégagement total à 700°, qui est aussi celui de la production de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone ; entre 400° et 500°, on observe un palier légèrement incliné. Le départ gazeux atteint déjà 3 m³ 8 à la tonne à 200°, température à laquelle il se forme presque uniquement du gaz carbonique. La production la plus marquée pour le gaz carbonique et le méthane a lieu respectivement à 400° et à 500°. Le volume total des gaz dégagés à la tonne est de 294 m³, renfermant 81,3 % de gaz combustibles.

La forme de la courbe présente des analogies avec celle du lignite français de Voglans.

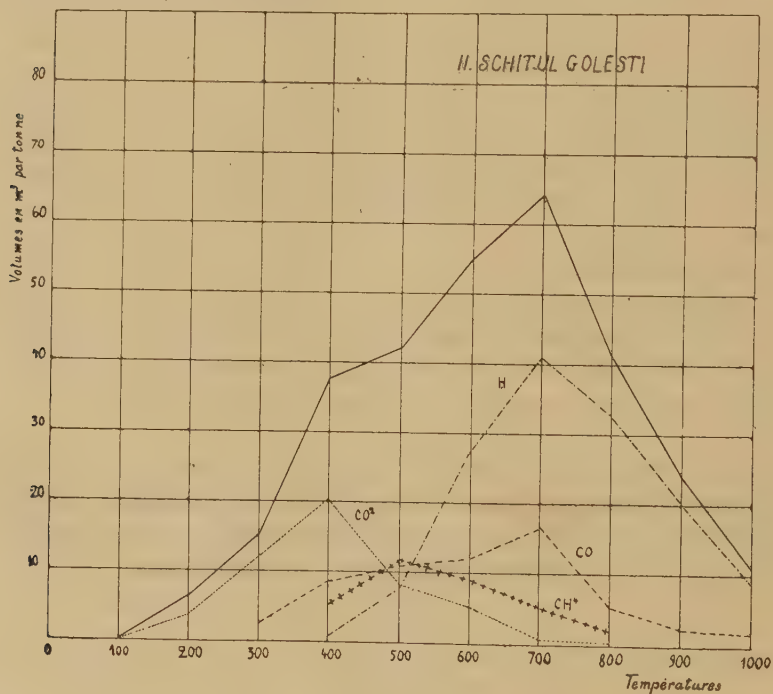


Fig. 4.

Les déterminations ayant permis la construction de ce graphique font l'objet du tableau VII.

TABLEAU VII.

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Température	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	Ethylé- niques	CO	CO ₂	SH ₂	N et Indé- terminés	Volume total par palier de 100°
100°	—	—	—	—	—	0,07	—	0,03	0,10
200°	—	—	—	—	—	3,50	—	0,30	3,80
300°	—	—	0,22	—	2,48	12,10	—	0,30	15,10
400°	0,83	5,17	1,28	0,85	8,62	20,20	0,85	—	37,80
500°	7,80	11,85	1,85	1,18	11,00	8,20	0,32	—	42,20
600°	27,80	9,18	0,45	0,05	12,20	5,16	0,16	—	55,00
700°	41,00	5,16	—	—	16,70	0,71	—	1,03	64,60
800°	32,60	1,85	—	—	5,20	0,33	—	1,02	41,00
900°	20,20	—	—	—	2,28	—	—	1,32	23,80
1.000°	8,68	—	—	—	1,76	—	—	0,56	11,00
Vol.									
totaux	138,91	33,21	3,80	2,08	60,24	50,27	1,33	4,56	294,40

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE

PARTIE INCOMBUSTIBLE

Hydrogène.....	47,10	Anhydride carbonique....	17,10
Méthane	11,30	Azote et indéterminés.....	1,55
Carbures saturés sup.....	1,29		
Carbures éthyléniques....	0,70		
Oxyde de carbone	20,50		
Acide sulhydrique	0,46		
Total	<u>81,35</u>	Total.....	<u>18,65</u>

Coke	45,2 %
Goudrons	4,5 %
Eau et gaz	50,3 %

III. — Comanesti.

La courbe représentative de cet échantillon possède un maximum net à la température de 700°. Les températures d'apparition et du dégagement le plus abondant pour les différents constituants gazeux sont les mêmes que celles trouvées dans le cas du charbon précédent. La carbonisation jusqu'à 1.000° de ce combustible fournit également un volume gazeux total de 294 m³ à la tonne, avec une proportion de gaz combustibles plus élevée, soit 89,5 %, en relation avec l'existence d'une quantité beaucoup plus faible de gaz carbonique.

Une certaine ressemblance entre ce graphique et ceux des lignites français de Gréasque et de Sarladais peut être relevée.

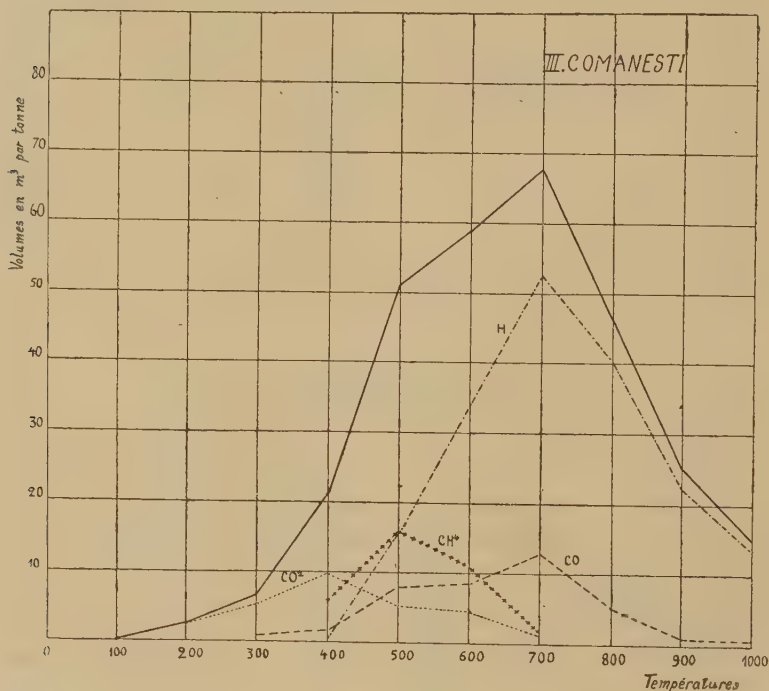


FIG. 5.

Le tableau VIII rend compte des résultats obtenus au cours de la pyrogénéation de ce combustible.

TABLEAU VIII.

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Température	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	Ethylé- niques	CO	CO ²	SH ²	N et Indé- terminés	Volume total par palier de 100°
100°	—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,10
200°	—	—	—	—	—	2,30	—	0,20	2,50
300°	—	—	—	—	0,80	5,40	—	0,60	6,80
400°	0,31	5,85	1,00	1,00	1,55	9,71	1,78	—	21,20
500°	15,40	15,60	3,28	3,10	8,00	5,10	0,72	—	51,20
600°	33,90	10,75	0,64	—	8,50	4,50	0,41	—	58,70
700°	52,50	1,32	—	—	12,85	1,03	—	—	67,70
800°	40,20	—	—	—	5,15	—	—	0,85	46,20
900°	22,35	—	—	—	1,75	—	—	0,90	25,00
1.000°	13,15	—	—	—	1,34	—	—	0,41	14,90
Vol. totaux	177,81	33,52	4,92	4,10	39,94	28,04	2,91	3,06	294,30

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE.

PARTIE INCOMBUSTIBLE.

Hydrogène	60,50	Anhydride carbonique....	9,48
Méthane	11,40	Azote et indéterminée	1,02
Carbures saturés sup.	1,67		
Carbures éthyléniques....	1,35		
Oxyde de carbone	13,60		
Acide sulfhydrique	0,98		
Total	<u>89,50</u>	Total	<u>10,50</u>

Coke	56,7 %
Goudrons	3,0 %
Eau et gaz	40,3 %

IV. — Codlea.

Le graphique du fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénéation de ce charbon montre que, contrairement aux deux cas précédents, le début véritablement notable du dégagement s'effectue seulement à partir de 400°, au lieu de 300°. Par ailleurs, on y retrouve encore un maximum important à 700°, sans modification de la température de production commençante et maximum des différents constituants du mélange.

La fraction de gaz combustibles représente 93,4 % du volume total, qui s'élève à 283 m³ par tonne de charbon, avec une faible proportion de gaz carbonique.

Cette courbe présente de grandes analogies avec celles du charbon flambant d'Amelung (Sarre) et d'un lignite polonais.

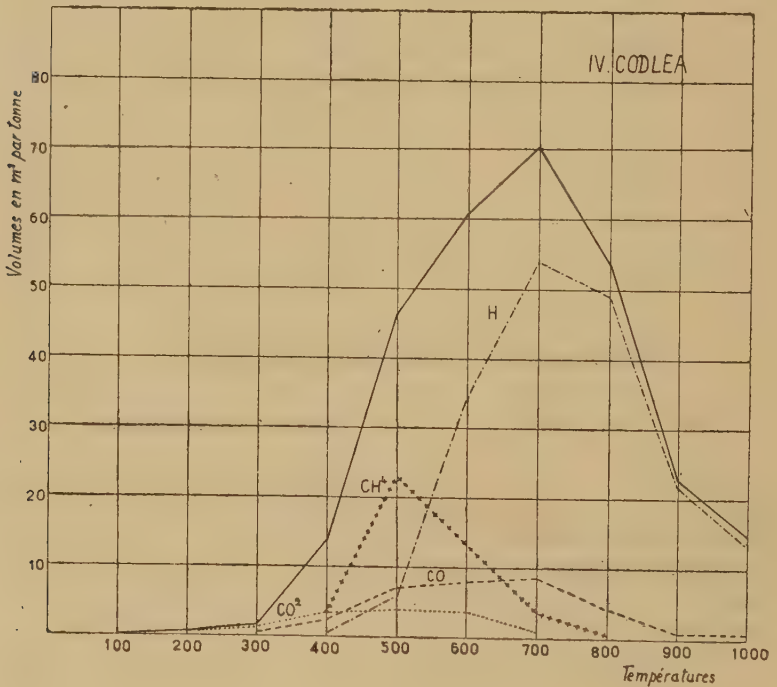


FIG. 6.

Les données analytiques concernant les déterminations faites sont consignées dans le tableau IX.

TABLEAU IX.

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Température	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	Ethylé- niques	CO	CO ²	SH ²	N et Indé- terminés	Volume total par palier de 100°
100°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200°	—	—	—	—	—	0,54	—	0,06	0,60
300°	—	—	—	—	0,28	1,18	—	0,04	1,50
400°	0,36	3,14	1,90	1,03	2,28	3,90	0,69	—	13,30
500°	5,71	23,00	4,90	1,20	7,00	3,73	0,46	—	46,00
600°	34,20	13,20	1,03	0,30	8,08	3,67	0,12	—	60,60
700°	53,95	3,50	—	—	8,44	0,91	—	3,50	70,30
800°	48,90	0,48	—	—	4,22	—	—	—	53,60
900°	21,84	—	—	—	0,96	—	—	—	22,80
1.000°	13,32	—	—	—	0,90	—	—	0,58	14,80
Vol. totaux	178,28	43,32	7,83	2,53	32,16	13,93	1,27	4,18	283,50

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE.

PARTIE INCOMBUSTIBLE.

Hydrogène	62,80	Anhydride carbonique....	4,90
Méthane	15,20	Azote et indéterminés ...	1,69
Carbures saturés sup.	2,76		
Carbures éthylniques....	0,90		
Oxyde de carbone	11,30		
Acide sulfhydrique	0,45		
Total	<u>93,41</u>	Total.....	<u>6,59</u>

Coke	60,1 %
Goudrons	2,8 %
Eau et gaz	37,1 %

V. — Lonea.

L'aspect général de la courbe de pyrogénéation fractionnée de ce combustible ne se distingue que peu de celui du graphique obtenu pour le charbon Codlea. Il en est de même pour l'ensemble des résultats trouvés (volume et composition des gaz). Notons cependant qu'aux températures de 200° et 300° les dégagements gazeux, quoique faibles, représentent sensiblement le double des volumes recueillis dans le cas du précédent.

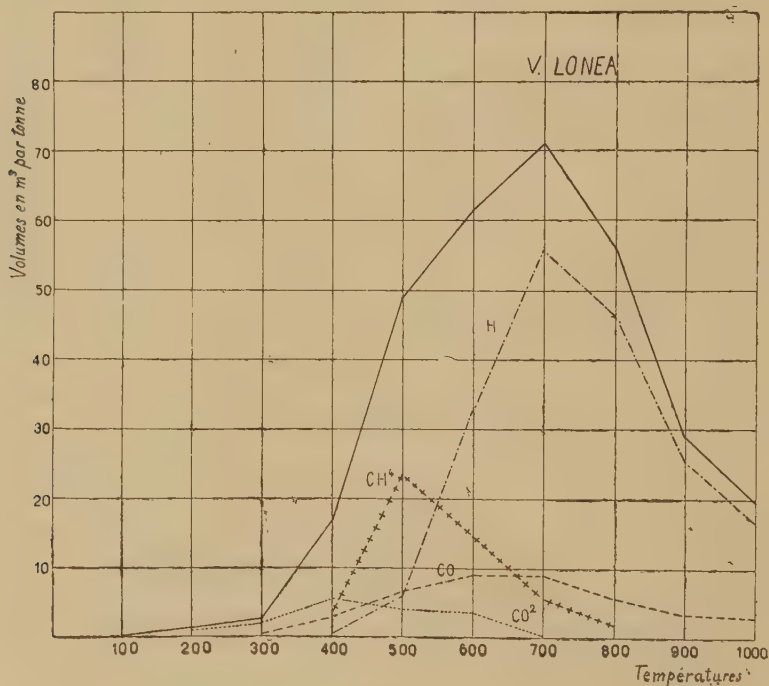


FIG. 7.

Le tableau X réunit les renseignements analytiques concernant l'application de la méthode de fractionnement thermique à l'échantillon V.

TABLEAU X.

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Température	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	Ethylé- niques	CO	CO ₂	SH ₂	N et indé- terminés	Volume total par palier de 100°
100°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200°	—	—	—	—	—	1,02	—	0,27	1,30
300°	—	—	—	—	0,45	1,95	—	0,10	2,50
400°	0,40	3,65	2,11	1,14	3,00	5,45	0,86	—	16,60
500°	5,95	23,20	5,85	1,36	6,60	3,85	2,00	—	48,80
600°	32,50	14,40	0,65	0,15	8,95	3,59	1,16	—	61,40
700°	55,70	5,60	—	—	9,11	0,39	—	—	70,80
800°	46,14	2,05	—	—	5,76	—	—	2,05	56,00
900°	25,40	—	—	—	3,60	—	—	—	29,00
1.000°	16,45	—	—	—	3,15	—	—	—	19,60
Vol. totaux	182,54	48,90	8,61	2,65	40,62	16,25	4,02	2,43	306,00

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE.

PARTIE INCOMBUSTIBLE.

Hydrogène	59,60	Anhydride carbonique.....	5,30
Méthane	16,00	Azote et indéterminés	0,79
Carbures saturés sup.	2,82		
Carbures éthyléniques....	0,87		
Oxyde de carbone	13,30		
Acide sulfhydrique.....	1,32		
Total	<u>93,91</u>	Total	<u>6,09</u>

Coke	61,1 %
Goudrons	4,5 %
Eau et gaz	34,4 %

VI. — Lupeni.

Sur le graphique caractéristique de cette pyrogénéation, on observe toujours le maximum de dégagement à 700°. L'allure générale de la courbe représentant la production totale des gaz est assez voisine de celle du schéma précédent, sauf en ce qui concerne le volume gazeux, nettement plus abondant, recueilli à 500°, en relation d'ailleurs avec un accroissement important de la quantité de méthane dans la fraction correspondante.

Le volume gazeux total dégagé jusqu'à 1.000° atteint 305 m³ à la tonne, avec une teneur de 95,9 % en gaz combustibles qui va en augmentant depuis le premier des échantillons examinés.

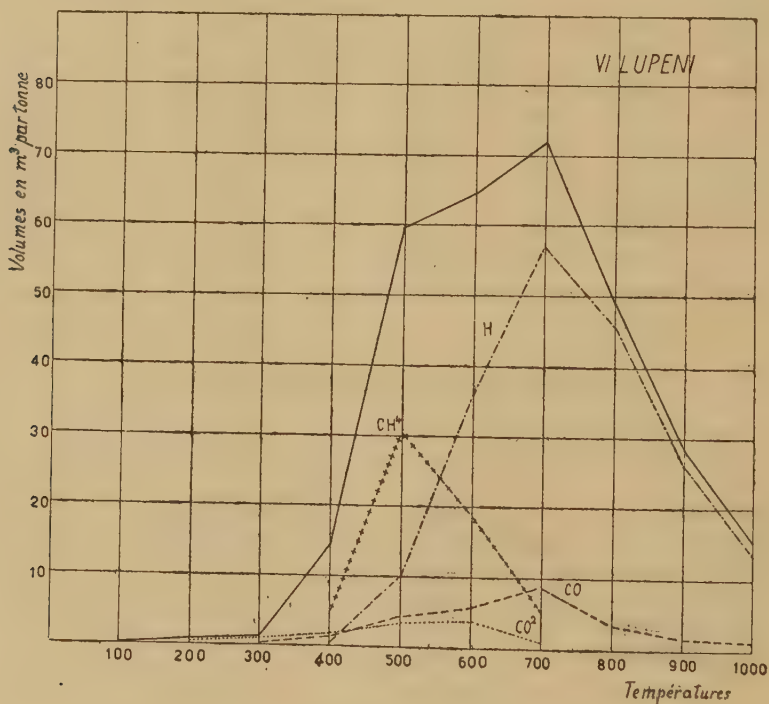


Fig. 8.

L'ensemble des déterminations analytiques est consigné dans le tableau XI.

TABLEAU XI.

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Température	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	Ethylé- niques	CO	CO ²	SH ²	N et indé- terminés	VOLUME total par palier de 100°
100°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200°	—	—	—	—	0,08	0,48	—	0,14	0,70
300°	—	—	—	—	0,20	0,82	—	0,18	1,20
400°	0,28	4,80	3,00	1,42	1,24	1,86	1,60	—	14,20
500°	10,05	30,40	7,30	2,25	4,30	3,44	1,66	—	59,40
600°	35,85	18,65	0,45	0,10	5,80	3,75	—	—	64,60
700°	57,20	5,10	—	—	8,70	0,80	—	—	71,80
800°	45,80	—	—	—	3,40	—	—	—	49,20
900°	26,35	—	—	—	1,65	—	—	0,40	28,40
1.000°	13,60	—	—	—	1,35	—	—	0,65	15,60
Vol. totaux	189,13	58,95	10,75	3,77	26,72	11,15	3,22	1,37	305,10

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE.

PARTIE INCOMBUSTIBLE.

Hydrogène	62,00	Anhydride carbonique....	3,65
Méthane	19,40	Azote et indéterminés ...	0,45
Carbures saturés sup.	3,51		
Carbures éthylniques....	1,23		
Oxyde de carbone	8,70		
Acide sulfhydrique	1,06		
Total	<u>95,90</u>	Total.....	<u>4,10</u>

Coke	60,9 %
Goudrons	11,8 %
Eau et gaz	27,3 %

VII et VIII. — Anina.

Les échantillons VII et VIII provenant du même gisement donnent des graphiques pratiquement identiques. Nous reproduisons ci-dessous celui obtenu pour le n° VIII. La courbe représentative du phénomène de carbonisation fractionnée comporte toujours un maximum à 700°, correspondant à celui de l'hydrogène, mais elle se différencie de celle qui appartient au charbon VI par un dégagement gazeux beaucoup plus faible à 400° (4,5 m³ au lieu de 14,2 m³), en rapport avec une diminution importante du taux de gaz carbonique.

Les gaz combustibles forment une proportion égale à 97,7 % du volume gazeux total dégagé jusqu'à 1.000°, qui est de 316 m³ à la tonne.

Le graphique (fig. 9) possède une analogie assez prononcée avec celui fourni par la houille de Durham-Horden.

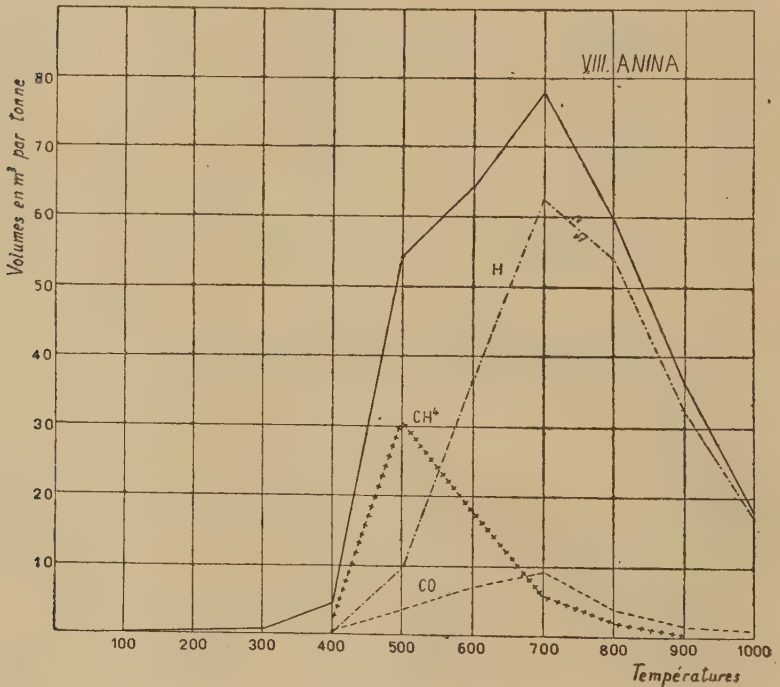


FIG. 9.

Dans le tableau XII se trouvent groupés les résultats numériques obtenus au cours de cette expérience.

TABLEAU XII.

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Température	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	Ethylé- niques	CO	CO ²	SH ²	N et Indé- terminés	Volume total par palier de 100°
100°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200°	—	—	—	—	—	0,15	—	0,15	0,30
300°	—	—	—	—	—	0,40	—	0,20	0,60
400°	0,16	1,68	0,50	0,98	0,43	0,75	—	—	4,50
500°	9,38	30,65	5,70	3,04	3,65	2,02	0,16	—	54,60
600°	36,60	17,70	1,40	0,25	7,02	0,30	0,08	0,85	64,20
700°	62,50	5,79	—	—	9,25	0,66	—	—	78,20
800°	54,10	1,89	—	—	3,81	—	—	—	59,80
900°	32,50	0,35	—	—	1,51	—	—	1,64	36,00
1.000°	17,04	—	—	—	1,06	—	—	—	18,10
Vol.									
totaux	212,28	58,06	7,60	4,27	26,73	4,28	0,24	2,84	316,30

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE.

PARTIE INCOMBUSTIBLE.

Hydrogène	67,00	Anhydride carbonique ...	1,35
Méthane	18,50	Azote et indéterminées ...	0,90
Carbures saturés sup.	2,38		
Carbures éthyléniques....	1,35		
Oxyde de carbone	8,45		
Acide sulfhydrique	0,07		
Total	<u>97,95</u>	Total	<u>2,25</u>
Coke		68,7 %	
Goudrons		10,8 %	
Eau et gaz		20,5 %	

IX. — Baia Noua.

Le fractionnement thermique des gaz de pyrogénéation de ce charbon met en évidence des particularités intéressantes, à savoir : dégagement gazeux presque nul à 400°, et de 25 m³ seulement à 500°. En outre, le maximum de la courbe, situé à 700°, est extrêmement prononcé (93,4 m³), en relation avec une forte teneur en hydrogène dans la fraction recueillie. Le volume gazeux total dégagé s'élève à 326 m³, avec un pourcentage de 98,8 de gaz combustibles.

Le graphique représentatif est très voisin de celui du charbon anthraciteux de Charleroi, et assez approché de ceux fournis par les anthracites de la Ruhr et du Nord d'Alès.

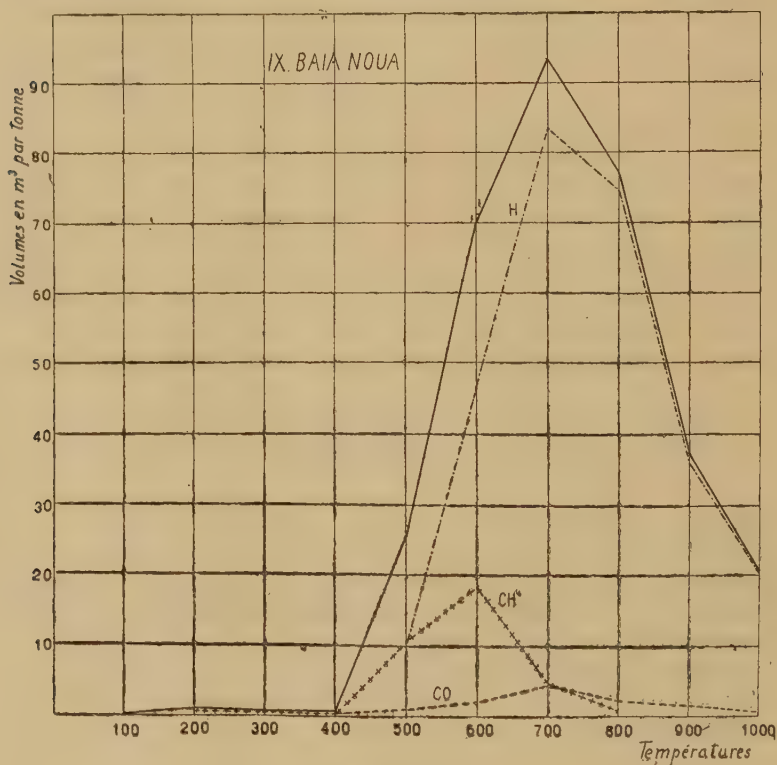


FIG. 10.

Les données numériques ayant trait à cette carbonisation sont rassemblées dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII.

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Température	H	CH ⁴	Saturés supé- rieurs	Ethylé- niques	CO	CO ²	SH ²	N et Indé- terminés	Volume total par palier de 100°
100°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200°	—	0,60	—	—	0,02	0,16	—	0,20	0,98
300°	—	0,61	—	—	0,04	0,11	—	—	0,76
400°	—	0,26	—	—	0,10	0,14	—	—	0,50
500°	10,30	10,64	1,56	0,32	1,08	1,30	—	—	25,20
600°	46,62	18,27	1,54	0,28	2,17	0,98	0,14	—	70,00
700°	83,30	4,85	—	—	4,50	0,75	—	—	93,40
800°	74,60	0,85	—	—	2,15	—	—	—	77,60
900°	36,10	—	—	—	1,50	—	—	—	37,60
1.000°	20,32	—	—	—	0,48	—	—	—	20,80
Vol. totaux	271,24	36,08	3,10	0,60	12,04	3,44	0,14	0,20	326,84

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE.

PARTIE INCOMBUSTIBLE.

Hydrogène	83,00	Anhydride carbonique....	1,05
Méthane	11,04	Azote et indéterminés ...	0,06
Carbures saturés sup.	0,95		
Carbures éthyléniques....	0,18		
Oxyde de carbone	3,68		
Acide sulfhydrique	0,04		
Total	<u>98,89</u>	Total	<u>1,11</u>

Coke	90 %
Goudrons	0,16 %
Eau et gaz	9,84 %

X. — Schela.

Le graphique de la pyrogénéation fractionnée de ce charbon présente une allure très spéciale : les volumes gazeux dégagés varient peu de 200° jusqu'à 600°, puis ils augmentent lentement jusqu'à 1.000°, sans que la courbe passe par un maximum. D'autre part, la production gazeuse totale est extrêmement faible, et égale à 45,46 m³/tonne. Le mélange gazeux renferme des traces seulement de méthane, à l'exclusion de ses homologues et des carbures éthyléniques. Par contre, la proportion d'acide carbonique y est assez élevée, ce qui intervient pour abaisser la teneur de gaz combustibles à 81,4 %.

Ces caractères font ranger ce charbon dans la classe nouvelle de combustibles plus riches en carbone que les anthracites, et désignés sous le nom de « Peranthracites » par le Professeur LEBEAU.

Par comparaison avec les graphiques déterminés par ce savant, on déduit une analogie très grande de ce combustible avec les peranthracites intra-alpins de la Savoie.

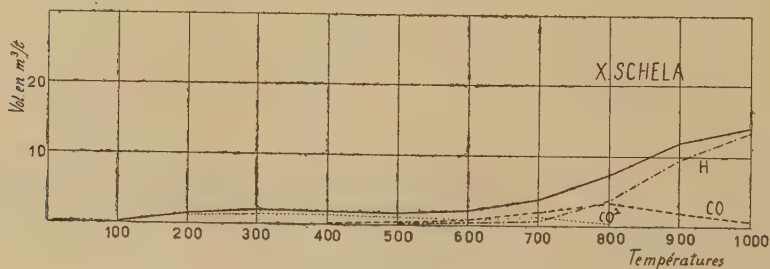


FIG. 11.

Le détail des déterminations entreprises est indiqué dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV.

FRACTIONNEMENT DES GAZ JUSQU'A 1.000°

Température	H	CH ₄	Saturés supé- rieurs	Ethylé- niques	CO	CO ₂	SH ₂	N et Indé- terminés	Volume total par palier de 100°
100°	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200°	—	—	—	—	—	1,11	—	0,15	1,26
300°	—	0,02	—	—	0,01	1,58	—	0,17	1,78
400°	—	0,04	—	—	0,07	1,42	—	0,13	1,66
500°	0,01	0,05	—	—	0,27	1,16	—	0,07	1,56
600°	0,30	—	—	—	0,72	0,75	—	0,25	2,02
700°	0,65	—	—	—	1,79	1,24	—	—	3,68
800°	3,75	—	—	—	3,30	0,35	—	—	7,40
900°	9,82	—	—	—	2,08	—	—	—	11,90
1.000°	13,40	—	—	—	0,80	—	—	—	14,20
Vol. totaux	27,93	0,41	—	—	9,04	7,61	—	0,77	45,46

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ

PARTIE COMBUSTIBLE.

PARTIE INCOMBUSTIBLE.

Hydrogène	61,50	Anhydride carbonique....	16,81
Méthane	0,24	Azote et indéterminés ...	1,70
Oxyde de carbone	19,75		
Total	<u>81,49</u>	Total	<u>18,51</u>

Coke	82,1 %
Goudrons	Néant
Eau et gaz	7,9 %

Une vue d'ensemble sur les courbes représentant les dégagements gazeux totaux de la pyrogénéation fractionnée des charbons roumains permet de constater que :

- 1° les neuf premiers ont tous un seul maximum de dégagement situé à 700°, mais ils se différencient nettement par l'importance du volume des gaz dégagés aux températures de 300°, 400° ou 500° ;
- 2° le dixième est totalement distinct des précédents, sans présence de maximum, et d'allure très spéciale, caractéristiques d'un autre groupe de charbons.

Par ailleurs, la comparaison des principaux résultats analytiques condensés dans le tableau XV met en évidence que les volumes gazeux totaux fournis par tonne de combustible varient entre 283 et 326 m³ pour les neuf premiers, alors que pour le dixième ce volume est seulement de 45 m³. Les proportions de gaz combustibles contenus dans le mélange total s'accroissent de 81,3 à 98,8 %, mais s'abaissent à 81,4 % dans le cas du dixième, bien que la teneur en carbone de ce dernier excède notablement celle des autres.

Les mélanges gazeux ont des compositions très différentes et variant, pour l'hydrogène, entre 47 et 83 %, pour l'anhydride carbonique entre 1 à 17 %, pour l'oxyde de carbone entre 3,6 et 20 %, et pour le méthane entre 0,24 et 19 %.

Les quantités de goudrons lourds trouvées oscillent entre 0,1 et 11,8 % pour les neuf premiers échantillons, alors qu'elle est nulle pour le dixième. La température d'apparition des goudrons est peu inférieure à 400°. La réaction des liquides aqueux qui se condensent dans le récipient plongeant dans la neige carbonique est neutre pour le charbon X, et alcaline pour les autres, même pour les lignites.

La proportion de coke croît de 45 à 92 % ; ces résidus de pyrogénéation étaient agglomérés dans le cas des échantillons VII et VIII d'Anina, mais non pas pour le n° VI de Lupeni, bien que pour celui-ci la détermination analytique fournit un coke cohérent.

L'ensemble de ces données sera utilisé dans le chapitre suivant, en vue de la classification des combustibles roumains.

RÉSULTATS RÉCAPITULATIFS

Echantillon	Teneur en C du charbon pur	Volume gazeux total en m ³ /tonne de charbon			Volume dégagé au palier de température				Composition centésimale des gaz totaux					Goudrons lourds	Coke
		brut	pur	Gaz combus- tibles	du maximum	300°	400°	500°	H	CH ₄	CO	CO ₂			
I. S. GOLESTI	% 65,9	305,6	376,3	%	—	67,8	15,4	38,4	44,8	—	—	—	% 4,7	% 46,4	
II. S. GOLESTI	66,2	294,4	376,1	81,3	64,6	15,1	37,8	42,2	47,1	11,3	20,5	17,1	4,5	45,2	
III. COMANESTI	72,7	294,2	367,7	89,5	67,7	6,8	21,2	51,2	60,5	11,4	13,6	9,4	3,2	56,7	
IV. CODLEA	75,8	283,5	339,6	93,4	70,3	1,5	13,3	46,0	62,8	15,2	11,3	4,9	2,8	60,5	
V. LONEA	76,5	306,0	349,1	93,9	70,8	2,5	16,6	48,8	59,6	16,0	13,3	5,3	4,5	61,1	
VI. LUPENI	80,9	305,1	333,6	95,9	71,8	1,2	14,2	59,4	62,0	19,4	8,7	3,6	11,8	60,9	
VII. ANINA	84,9	309,2	322,3	—	75,2	0,9	6,0	53,6	—	—	—	—	9,6	67,1	
VIII. ANINA	86,3	316,3	326,3	97,7	78,2	0,6	4,5	54,6	67,0	18,5	8,4	1,3	10,8	68,7	
IX. B. NOUA	90,8	326,8	367,2	98,8	93,4	0,7	0,5	25,2	83,0	11,0	3,6	1,0	0,1	90,0	
X. SCHELA	96,3	45,46	48,6	81,4	14,2	1,7	1,6	1,5	61,5	0,2	19,7	16,8	Néant	2,4	

CHAPITRE III

Contribution apportée à la classification des charbons roumains.

L'application de la méthode de fractionnement thermique des gaz de pyrogénéation aux charbons roumains examinés, jointe à leur étude chimique préalable, va nous permettre d'apporter des précisions sur leur classification qui, pour certains d'entre eux, est sujette à quelques incertitudes selon les différents procédés choisis comme critères : pouvoir calorifique (cf. 1) ; composition (4) ; pourcentage en anhydride carbonique dans les gaz de la distillation (67) action de la lessive de potasse (68).

C'est ainsi que, si l'existence de deux sous-groupes de lignites désignés sous les noms de « Lignites » ou « Lignites xyloïdes » et de « Charbons bruns », est le plus souvent adoptée dans la terminologie roumaine, certains auteurs préfèrent, pour la deuxième subdivision, l'appellation de « Lignites noirs », basée sur l'aspect extérieur de ces combustibles. Considérant chacun des charbons en particulier, il est admis, comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, que :

- 1^o les échantillons I et II de la mine de S. Golesti font partie de la catégorie des « Lignites (xyloïdes) » ;
- 2^o les échantillons III, V, VI, provenant respectivement des gisements de Comanesti, de Lonea et de Lupeni, appartiennent au groupe des « Charbons bruns » ou « Lignites noirs », bien que BLUM (67) considère le Lupeni comme une houille ;

(67) I. BLUM, *Ann. Mines Roum.*, t. 10, p. 538, 1927.

(68) ARAPU et MANTEA, *Les combustibles de la Roumanie*. Rapp. pour la Conf. de l'Energie, 1930.

- 3^o les charbons IV, VII et VIII des mines de Codlea et d'Anina rentrent dans la classe des houilles ;
 4^o ceux de B. Noua (IX) (*) et de Schela (X) dans celle des anthracites.

Reprenant l'examen des résultats fournis par la pyrogénéation fractionnée et les rapprochant de ceux donnés jusqu'ici par le Professeur LEBEAU pour les différentes catégories de combustibles fossiles, il est possible de mettre en évidence entre les charbons roumains étudiés certains caractères distinctifs primordiaux, susceptibles de conduire à une ébauche de classification. C'est ainsi que l'intensité du dégagement gazeux au palier 400° permet de considérer, comme des lignites, les six premiers échantillons qui fournissent à cette température plus de 10 m³ de gaz à la tonne, les autres, plus carbonés, appartenant aux classes des houilles ou anthracites :

Dégagement à 400°	Classe
I. Supérieur à 10 m ³ à la tonne	Lignites
	I-II. S. GOLESTI. III. COMANESTI. IV. CODLEA. V. LONEA. VI. LUPENI.
II. Inférieur à 10 m ³ à la tonne	Houilles et Anthracites
	VII-VIII. ANINA. IX. BAIA NOUA. X. SCHELA.

En poussant plus avant cet esai de classification à l'aide des seules données de la pyrogénéation fractionnée, il est aisé de constater que, dans le groupe I, les trois premiers échantillons diffèrent nettement des trois autres plus évolués, par un dégagement gazeux déjà important au palier de 300°, d'où division en deux sous-groupes :

	Dégagement gazeux à 300°
I. LIGNITES	1^{er} sous-groupe Notable I-II. S. GOLESTI. III. COMANESTI. IV. CODLEA. V. LONEA. VI. LUPENI.
	2^e sous-groupe Insignifiant

(*) Celui-ci est parfois rangé dans les houilles (68).

Si l'on examine maintenant le groupe II des charbons étudiés, on constate que l'importance du volume gazeux recueilli au palier de 500°, qui est supérieur à 15 m³ à la tonne pour les échantillons VII, VIII et IX, situe ceux-ci dans la catégorie des houilles. Quant au charbon X, il se classe parmi les anthracites ou, plus exactement, ainsi que nous le verrons dans la suite, parmi les peranthracites, la nouvelle catégorie de combustibles reconnue par le Professeur LEBEAU (61, 69).

		Dégagement à 500° à la tonne	
	HOUILLES	> 15 m ³	{ VII-VIII. ANINA. IX. BAIA NOUA.
II.	ANTHRACITES	< 15 m ³	
	PERANTHRACITES	< 2 m ³	X. SCHELA.

En considérant maintenant en détail chacun des groupes et sous-groupes déjà mis en évidence, on peut faire les remarques suivantes :

Groupe des lignites.

1^{er} sous-groupe. — (Lignites de 65 à 73 % C*). Cette subdivision comprend deux types de combustibles. Les échantillons I et II de la mine Schitul Golestise distinguent nettement du charbon III de la mine Comanesti par ce fait que leurs mélanges gazeux totaux ont une teneur en anhydride carbonique plus élevée (17 % au lieu de 9 %), et en hydrogène plus faible (47 % au lieu de 60 %). Une différenciation marquée résulte également de l'examen macroscopique et microscopique des deux variétés de combustibles. ainsi que de l'allure de leur courbe de pyrogénéation ; celle-ci permet de considérer ce dernier échantillon, plus carboné, comme un type de combustible intermédiaire entre les échantillons précédents, appartenant à la classe des lignites xylloïdes et ceux du deuxième sous-groupe. D'où, dans ce premier sous-groupe, existence vraisemblable de deux catégories :

- 1^o Lignite type Schitul Golesti (lignite xylloïde) ;
- 2^o Lignite type Comanesti (lignite piciforme).

(*) Rapporté au charbon pur.

(69) P. LEBEAU, *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, t. 8, p. 7 et 963, 1933 ; t. 9, p. 774, 1934.

2° sous-groupe (Lignites de 75 à 81 % C). — Lignites noirs.

La méthode de pyrogénéation fractionnée fait apparaître pour les trois échantillons de ce sous-groupe IV, V, VI (Codiea, Lonea et Lupeni) des propriétés extrêmement voisines qui, en dehors de la courbe de fractionnement thermique des gaz, les distinguent des charbons précédents par un pourcentage en anhydride carbonique nettement plus faible (3,6 à 5,3 % au lieu de 9 et 17 %) dans le mélange gazeux total recueilli. Cependant, malgré cette grande ressemblance, le charbon de Lupeni qui, des trois combustibles, est celui fournissant le moins d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone, apparaît par ailleurs comme ayant des caractères distinctifs (teneur en carbone : 81 % au lieu de 76 % ; teneur en goudrons plus élevée : 11,8 % au lieu de 2,8 à 4,5 % ; pouvoir de cokéfaction ; résistance à l'action de la lessive de potasse). Ces propriétés le rapprochent des houilles, et semblent devoir le faire considérer comme un type limite entre ce groupe de charbons et celui des lignites noirs, ce qui confirme dans une certaine mesure les observations faites par BLUM. La nature particulière de ce combustible est aussi marquée par les fortes teneurs en azote et en bitumes.

D'autre part, les résultats trouvés ici situent nettement le charbon de Codiea dans le sous-groupe des lignites noirs, à côté du Lonea, et ne permettent pas de le ranger, selon l'opinion admise, dans le groupe des houilles.

Groupe des houilles.

Les trois échantillons appartenant à ce groupe (VII et VIII : Anina et IX : B. Noua) correspondent à deux types nettement différents l'un de l'autre du fait de la courbe de pyrogénéation et de la teneur en hydrogène (67 % dans les deux premiers et 83 % dans le troisième) dans les gaz dégagés. En outre, le pourcentage en goudrons lourds fournis par la houille d'Anina est très important (10,8 %), contrairement à celui trouvé (0,16 %) dans le cas du combustible de la mine B. Noua. Les caractères présentés par ce dernier charbon établissent qu'il s'agit là d'une houille à tendance anthraciteuse très accentuée, tout en restant légèrement au-dessous de la limite de démarcation des anthra-

cites vrais, telle qu'elle est définie à la suite des recherches du Professeur LEBEAU (69).

Il résulte de ces constatations que les échantillons de houilles analysés appartiennent aux sous-groupes suivants :

1^o Houilles grasses : Anina.

2^o Houilles anthraciteuses : B. Noua.

Groupe des peranthracites.

Le dernier des charbons roumains examinés (X) est celui de la mine de Schela. Celui-ci, considéré jusqu'alors comme un anthracite, est en réalité un anthracite très évolué, très riche en carbone, dont la courbe de pyrogénéation fixe à elle seule, sans discussion possible et en dehors de toutes les autres propriétés distinctives que nous avons d'ailleurs vérifiées, sa place dans le groupe des peranthracites tel qu'il est décrit par le Professeur LEBEAU (*).

En résumé, l'application de la méthode de pyrogénéation du Professeur LEBEAU a été des plus fructueuses ; elle a permis de mettre en relief les propriétés essentielles définissant les différentes catégories de combustibles, et, jointe à l'examen chimique et microscopique, de les sérier d'une façon rationnelle, tout en apportant des indications sur leur possibilité d'emploi. La mise en œuvre de cette technique a été particulièrement utile pour tracer une délimitation entre les diverses espèces de lignites roumains.

(*) Nous tenons à rappeler ici les caractères de ce groupe :

1^o Courbe de pyrogénéation caractérisée par un accroissement continu, sans maximum avant 1.000° et par le faible volume total de gaz recueilli, qui ne dépasse pas 150 m³/tonne.

2^o Teneur en carbone, rapportée au charbon considéré comme constitué par C et H seulement, supérieure à 98 %.

3^o Résistance à l'action de l'acide nitrique fumant à froid.

4^o Absence de pouvoir réducteur vis-à-vis de l'acide sulfurique froid.

5^o Faculté de décrépitation.

6^o Conductibilité électrique.

7^o Structure microscopique révélant la présence d'une masse fondamentale homogène et dure, non affectée par chauffage dans le vide jusqu'à 1.000°.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de nos recherches nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

A. — Dans la première partie, consacrée à l'étude analytique et chimique des charbons fossiles roumains, nous avons effectué :

1° L'analyse immédiate et élémentaire de dix échantillons de charbons roumains, dont la teneur en carbone s'échelonnant de 52 à 90 % met ainsi en évidence l'étendue de la gamme des combustibles examinés.

2° L'extraction des bitumes et leur séparation en cires et résines à l'aide de dissolvants appropriés.

3° Les essais avec certains réactifs chimiques (acide sulfurique, acide azotique, lessive de potasse) préconisés comme moyen de caractérisation des différents groupes de charbons fossiles.

4° L'examen microscopique de leur structure par la méthode métallographique.

5° Une étude des modes de dosage de l'azote dans les combustibles solides, qui nous a permis de faire les constatations suivantes :

- a) Le dosage de l'azote par la méthode de DUMAS dans les conditions expérimentales habituelles fournit, dans le cas particulier des charbons, des résultats inconstants et peut comporter deux causes d'erreur capitales :
1° présence de méthane dans l'azote recueilli ; 2° combustion incomplète du charbon.
- b) La production de méthane est entièrement évitée en portant la colonne d'oxyde de cuivre à une température

de 830-850° sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir tout autre moyen.

- c) Le coke obtenu à partir du charbon non mélangé à l'oxyde de cuivre peut être totalement comburé par l'utilisation convenable d'un courant d'oxygène.
- d) Une modification de la méthode de DUMAS, tenant compte de ces deux observations, tout en permettant de fixer la répartition de l'azote entre le coke et les matières volatiles, a été mise au point.
- e) Le procédé de KJELDAHL (avec Hg et SO_4K^2 comme catalyseurs) a conduit à des résultats identiques à ceux fournis par la variante précédente, sauf toutefois dans le cas des charbons anthraciteux.

B. — Dans la seconde partie de notre travail, nous avons fait l'application de la technique de pyrogénéation des matières carbonisables préconisée par le Professeur LEBEAU, ainsi que celle des procédés d'analyse que ce savant a mis en œuvre pour la détermination des mélanges gazeux complexes.

Nous avons été ainsi conduit aux résultats suivants :

1° Détermination des mélanges gazeux provenant de la pyrogénéation.

2° Construction de graphiques caractéristiques des différents groupes de combustibles examinés.

3° L'ensemble de ces résultats met en évidence la relation étroite qui existe, pour chacun des types de charbon examinés, entre la température de pyrogénéation, le rendement et la composition des gaz dégagés.

4° Les données acquises, qui sont en liaison avec la structure intime des combustibles, jointes à celles fournies par certains essais chimiques, ont permis de préciser la classification des charbons roumains examinés, et de les situer dans les groupes et sous-groupes suivants :

a) LIGNITES.....	{	xyloïdes.....	SCHITUL GOLESTI.
		piciformes.....	COMANESTI.
		noirs.....	CODLEA, LONEA, LUPENI.
b) HOUILLES.....	{	grasses	ANINA.
		anthraciteuses ...	BAIA NOUA.
c) PERANTHRACITES			SCHELA.

Il y a lieu de spécifier que le lignite de LUPENI possède quelques propriétés des houilles, et que la houille anthraciteuse de B. NOUA se rapproche beaucoup des anthracites vrais.

5° Le charbon de CODLEA n'est pas, comme on l'admet généralement, une houille, mais bien un lignite noir, très voisin de celui de Lonea.

6° Le charbon de SCHELA est nettement différencié de celui de B. Noua ; considéré jusqu'ici comme un anthracite, il appartient en réalité au groupe désigné sous le nom de « Peranthracites » par le Professeur LEBEAU.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	7
PREMIÈRE PARTIE	
I. — <i>Description des échantillons</i>	11
II. — <i>Dosage de l'azote dans les combustibles solides</i>	13
Exposé bibliographique	13
Partie expérimentale :	
Procédé Kjeldahl	18
Méthode de Dumas et causes d'erreur fondamentales	20
Modification préconisée	26
Comparaison avec les résultats du procédé Kjeldahl	28
III. — <i>Analyses immédiate et élémentaire</i> ..	29
Tableau des compositions des échantillons	32
IV. — <i>Extraction des bitumes</i>	34
<i>Action des réactifs chimiques</i>	35
V. — <i>Examen microscopique</i>	41
DEUXIÈME PARTIE	
I. — <i>Exposé de la méthode de pyrogénéation fractionnée</i>	46
Analyse des gaz	51
II. — <i>Application aux charbons roumains</i>	55
III. — <i>Contribution à la classification des charbons roumains</i>	74
CONCLUSIONS	79

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**Chaleurs spécifiques des gaz
aux températures élevées**

Vu et approuvé :

Paris, le 11 janvier 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

